

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]

General formula (1)

X1-Ar1-X2 (1)

[-- here, Ar1 expresses the radical, the divalent arylene radical, or the divalent heterocycle radical with which it comes to combine two or more radicals chosen from an arylene radical and a divalent heterocycle radical through a hetero atom. X1 and X2 express a halogen atom, and even if these are the same, they may differ.]

It is characterized by coming out, making the monomer shown react with magnesium, and making the polymer which obtained the Grignard reaction agent, was made to carry out the polymerization of this reaction agent under existence of a transition metal complex, and was obtained react further under existence of the metal reaction agent chosen from the nickel complex, the univalent copper complex, and copper powder of zero **. -Ar1-

The manufacture approach of a high molecular compound of coming out and having the repeat unit shown.

[Claim 2]

The manufacture approach of the high molecular compound according to claim 1 characterized by a metal reaction agent being the nickel complex of zero **.

[Claim 3]

The manufacture approach of a high molecular compound according to claim 1 or 2 that a halogen atom is characterized by being a chlorine atom, a bromine atom, or an iodine atom independently, respectively.

[Claim 4]

The manufacture approach of a high molecular compound according to claim 1 to 3 that a transition metal complex is characterized by being the complex of chromium, iron, cobalt, nickel, palladium, or copper.

[Claim 5]

The high molecular compound characterized by being manufactured by the manufacture approach according to claim 1 to 4.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]

This invention relates to the manufacture approach (polymerization method) of a high molecular compound.

[0002]

[Description of the Prior Art]

A high molecular compound, for example, the poly arylenes, is useful as a luminescent material etc., as the manufacture approach, dihalo arenes are made to react with magnesium, it is made into a Grignard reaction agent, for example, and the approach to which this reaction agent is made to react under transition metal complex existence, such as nickel (II) *****, is learned.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

However, it was difficult to obtain the poly arylenes of the amount of macromolecules by the above-mentioned conventional approach.

The purpose of this invention is to offer the approach of obtaining the poly arylenes of the amount of macromolecules.

[0004]

[Means for Solving the Problem]

In order that this invention person etc. may solve the above-mentioned technical problem, as a result of inquiring wholeheartedly, dihalo arenes Further the polymer which make it react with magnesium, and consider as a Grignard reaction agent, and this reaction agent is made to react under existence of a transition metal complex, and is obtained The nickel complex of zero **, A header and this invention were completed for the poly arylenes of the amount of macromolecules being obtained by making it react under existence of the metal reaction agent chosen from a univalent copper complex and copper powder.

[0005]

Namely, this invention,

General formula (1)

X1-Ar1-X2 (1)

[-- here, Ar1 shows the radical, the divalent arylene radical, or the divalent divalent heterocycle radical with which it comes to combine two or more radicals chosen from an arylene radical and a divalent heterocycle radical through a hetero atom. X1 and X2 show a halogen atom, and even if these are the same, they may differ.]

The polymer which was made to carry out the polymerization of the Grignard reaction agent which came out, and the monomer shown was made to react with magnesium, and was obtained under existence of a transition metal complex, and was obtained is made to react further under existence of the metal reaction agent chosen from the nickel complex, the univalent copper complex, and copper powder of zero **.

-Ar1-

It is related with the high molecular compound manufactured by the manufacture approach of a high molecular compound of coming out and having the repeat unit shown, and this manufacture approach.

[0006]

[Embodiment of the Invention]

In the manufacture approach of this invention, one kind or two kinds or more are used for the monomer shown by the above-mentioned formula (1) as a raw material.

[0007]

In the above-mentioned formula (1), X1 and X2 express a halogen atom.

As a halogen atom, a chlorine atom, a bromine atom, and an iodine atom are mentioned, for example. Although you may differ even if X1 and X2* are the same, the same thing is desirable in respect of the ease of manufacture of a monomer.

[0008]

In the above-mentioned formula (1), Ar1 shows the radical, the divalent arylene radical, or the divalent heterocycle radical with which it comes to combine two or more radicals chosen from an arylene radical and a divalent heterocycle radical through a hetero atom. These radicals may have substituents, such as an alkyl group, an alkoxy group, an alkylthio group, an alkyl silyl radical, an alkylamino radical, an aryl group, an aryloxy group, an aryl silyl radical, an arylated alkyl radical, an aryl alkoxy group, an arylated alkyl silyl radical, an aryl alkenyl radical, an aryl alkynyl group, an arylamino radical, a univalent heterocycle radical, and a cyano group.

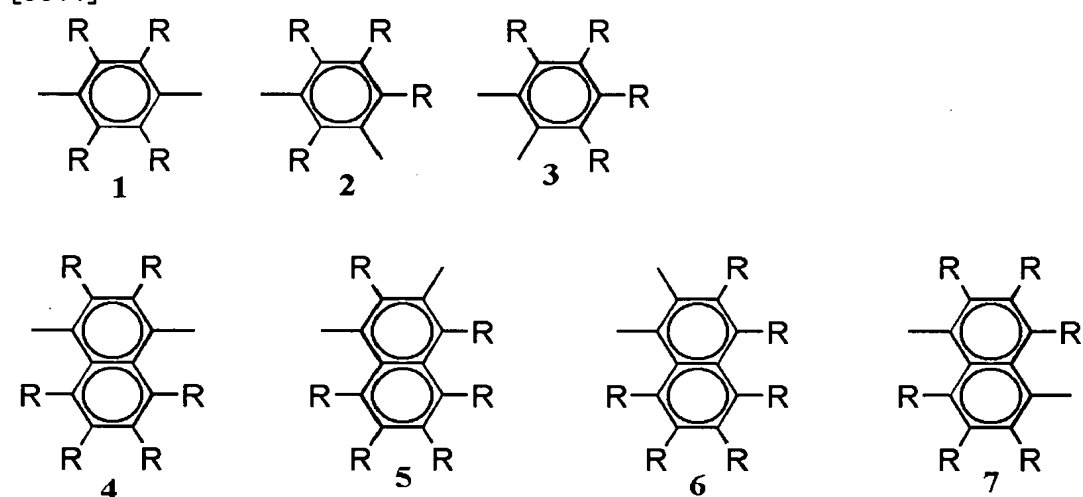
[0009]

In this invention, an arylene radical means the group excluding two hydrogen atoms from aromatic hydrocarbon, and what a thing with the condensed ring, the independent benzene ring, or the two or more condensed rings combined through radicals, such as direct or vinylene, is contained. The carbon number of a non-permuted arylene radical is usually six to about 60.

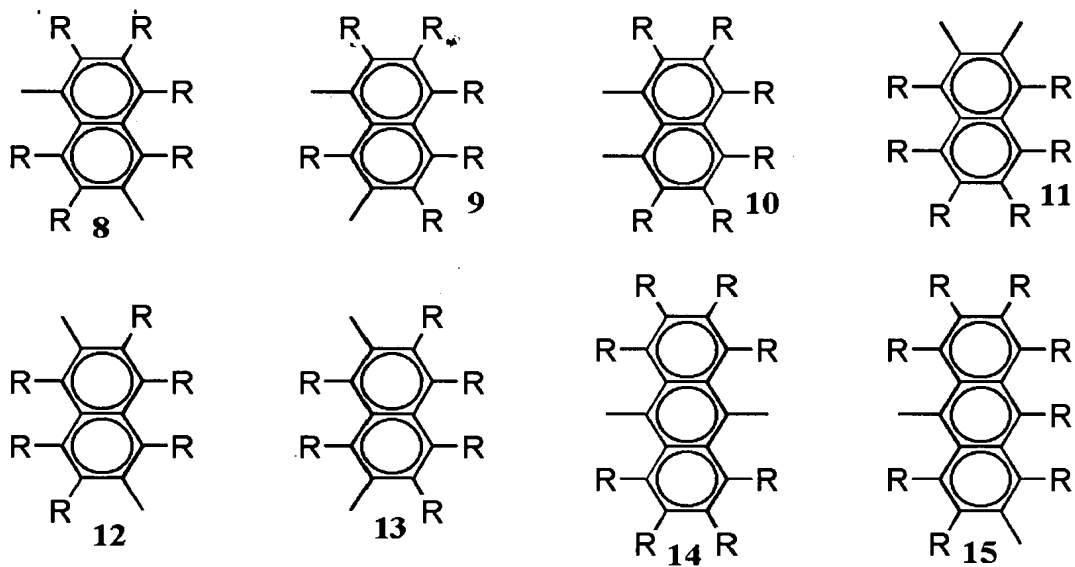
[0010]

As an arylene radical, a phenylene group (for example, formulas 1-3 of the following figure), a naphthalene diyl radical (formulas 4-13 of the following figure), an anthracenylene group (formulas 14-19 of the following figure), a biphenylene radical (formulas 20-25 of the following figure), a triphenylene radical (formulas 26-28 of the following figure), a condensed-ring compound radical (formulas 29-38 of the following figure), etc. are illustrated. A phenylene group, a biphenylene radical, and a fluorene diyl radical (formulas 36-38 of the following figure) are desirable especially.

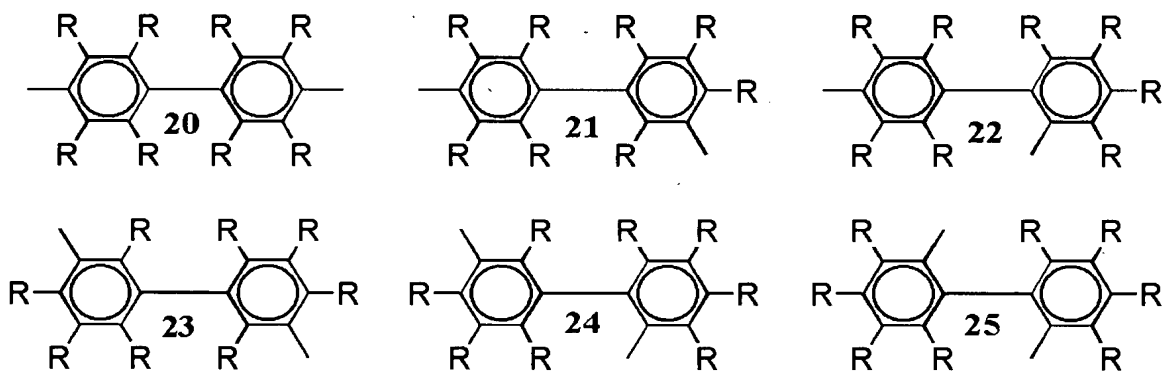
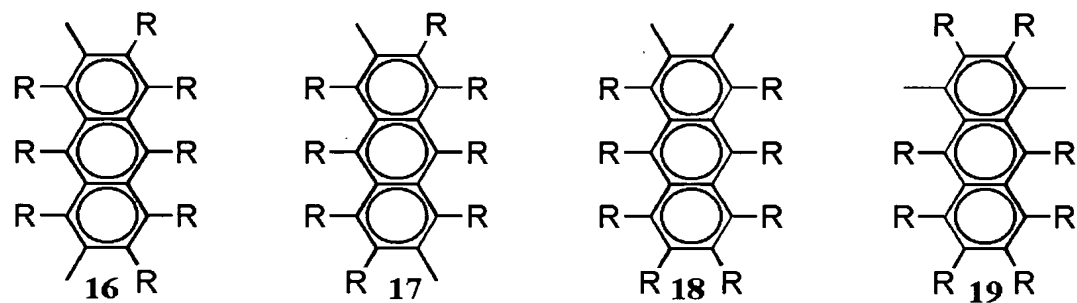
[0011]



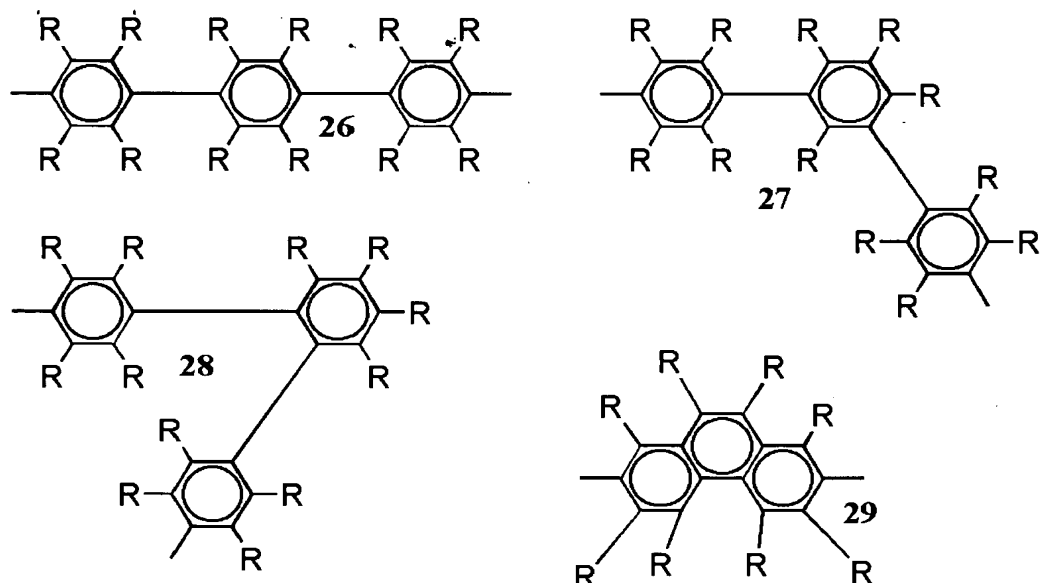
[0012]



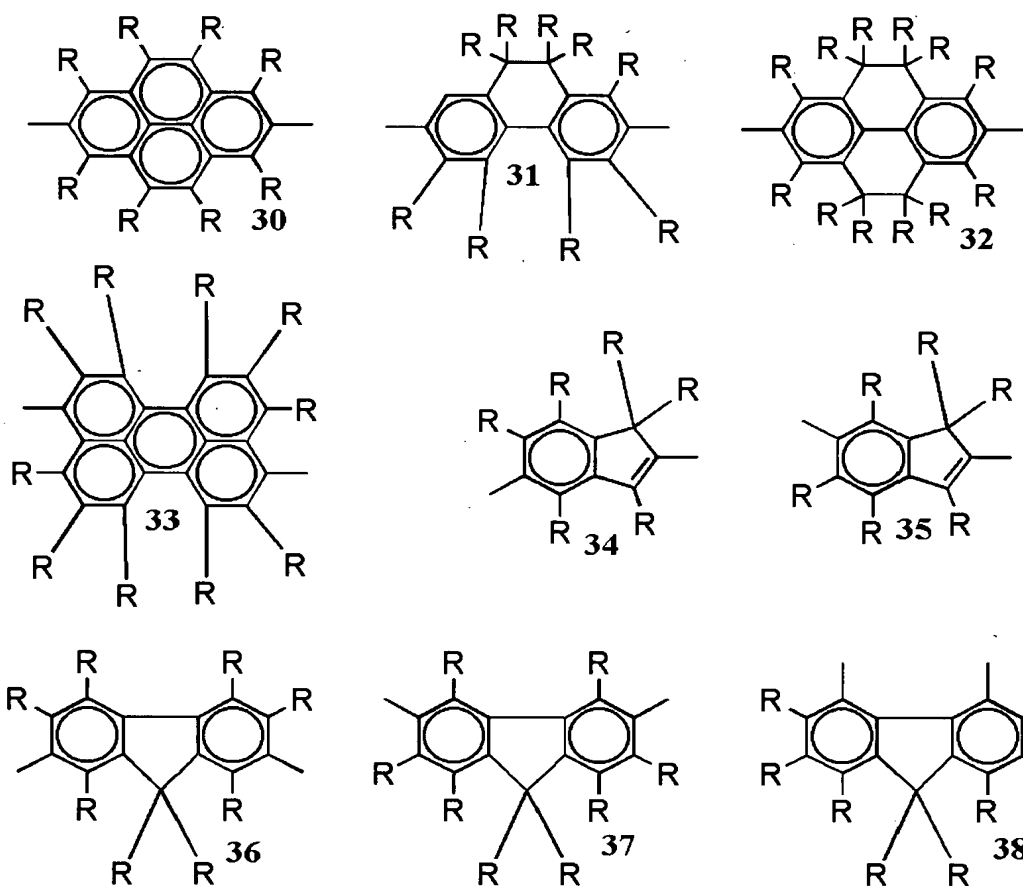
[0013]



[0014]



[0015]



[0016]

In the above 1-38, R shows a hydrogen atom, an alkyl group, an alkoxy group, an alkylthio group, an alkyl silyl radical, an alkylamino radical, an aryl group, an aryloxy group, an arylated alkyl radical, an aryl alkoxy group, an aryl alkenyl radical, an aryl alkynyl group, an arylamino radical, a univalent heterocycle radical, or a cyano group independently, respectively.

[0017]

A straight chain, branching, or annular any is sufficient as an alkyl group, and a carbon number is usually one to about 20 here. Specifically A methyl group, an ethyl group, a propyl group, i-propyl group, butyl, and i-butyl, t-

butyl, a pentyl radical, a hexyl group, a cyclohexyl radical, a heptyl radical, An octyl radical, a 2-ethylhexyl radical, a nonyl radical, a decyl group, 3, 7-dimethyl octyl radical, a lauryl radical, etc. are mentioned, and pentyl radical, hexyl group, octyl radical, 2-ethylhexyl radical, decyl group, 3, and 7-dimethyl octyl radical is desirable.

[0018]

A straight chain, branching, or annular any is sufficient as an alkoxy group, and a carbon number is usually one to about 20. Specifically A methoxy group, an ethoxy radical, a propyloxy radical, and i-propyloxy radical, A butoxy radical, an i-butoxy radical, a t-butoxy radical, a pentyloxy radical, A hexyloxy radical, a cyclohexyloxy radical, a heptyloxy radical, an octyloxy radical, 2-ethylhexyloxy radical, a nonyloxy radical, a decyloxy radical, 3, 7-dimethyl octyloxy radical, A lauryl oxy-radical etc. is mentioned and pentyloxy radical, hexyloxy radical, octyloxy radical, 2-ethylhexyloxy radical, decyloxy radical, 3, and 7-dimethyl octyloxy radical is desirable.

[0019]

A straight chain, branching, or annular any is sufficient as an alkylthio group, and a carbon number is usually one to about 20. Specifically A methylthio radical, an ethyl thio radical, a propyl thio radical, and i-propyl thio radical, A butyl thio radical, i-butyl thio radical, t-butyl thio radical, a pentyl thio radical, A hexyl thio radical, a cyclohexyl thio radical, a heptyl thio radical, an octylthio radical, A 2-ethylhexyl thio radical, a nonyl thio radical, a DESHIRUCHIO radical, 3, 7-dimethyl octylthio radical, A laurylthio radical etc. is mentioned and pentyl thio radical, hexyl thio radical, octylthio radical, 2-ethylhexyl thio radical, DESHIRUCHIO radical, 3, and 7-dimethyl octylthio radical is desirable.

[0020]

A straight chain, branching, or annular any is sufficient as an alkyl silyl radical, and a carbon number is usually one to about 60. Specifically A methyl silyl radical, an ethyl silyl radical, a propyl silyl radical, and i-propyl silyl radical, A butylsilyl radical, i-butylsilyl radical, t-butylsilyl radical, a pentyl silyl radical, A hexyl silyl radical, a cyclohexyl silyl radical, a heptyl silyl radical, an octyl silyl radical, A 2-ethylhexyl silyl radical, a nonyl silyl radical, a DESHIRU silyl radical, 3, 7-dimethyl octyl silyl radical, A lauryl silyl radical, a trimethylsilyl radical, an ethyl dimethylsilyl radical, A propyl dimethylsilyl radical, i-propyl dimethylsilyl radical, a butyldimethylsilyl radical, t-butyldimethylsilyl radical, a pentyl dimethylsilyl radical, a hexyl dimethylsilyl radical, A heptyl dimethylsilyl radical, an octyl dimethylsilyl radical, a 2-ethylhexyl-dimethylsilyl radical, A nonyl dimethylsilyl radical, a DESHIRU dimethylsilyl radical, 3, a 7-dimethyl octyl-dimethylsilyl radical, A lauryl dimethylsilyl radical etc. is mentioned. A pentyl silyl radical, a hexyl silyl radical, An octyl silyl radical, a 2-ethylhexyl silyl radical, a DESHIRU silyl radical, A 3, 7-dimethyl octyl silyl radical, pentyl dimethylsilyl radical, hexyl dimethylsilyl radical, octyl dimethylsilyl radical, 2-ethylhexyl-dimethylsilyl radical, DESHIRU dimethylsilyl radical, 3, and 7-dimethyl octyl-dimethylsilyl radical is desirable.

[0021]

A straight chain, branching, or annular any is sufficient as an alkylamino radical, a monoalkylamino radical or a dialkylamino radical is sufficient, and a carbon number is usually one to about 40. Specifically A methylamino radical, a dimethylamino radical, an ethylamino radical, a diethylamino radical, A propylamino radical, i-propylamino radical, a butylamino radical, and i-butylamino radical, t-butylamino radical, a pentylamino radical, a hexylamino radical, a cyclohexylamino radical, The heptyl amino group, the octyl amino group, the 2-ethylhexyl amino group, The nonyl amino group, the DESHIRU amino group, 3, 7-dimethyl octyl amino group, the lauryl amino group, etc. are mentioned, and pentylamino radical, hexylamino radical, octyl amino-group, 2-ethylhexyl amino-group, DESHIRU amino-group, 3, and 7-dimethyl octyl amino group is desirable.

[0022]

An aryl group is usually six to about 60, and, specifically, a carbon number is a phenyl group, and C1 - C12 alkoxyphenyl radical (it is shown that C1-C12 are carbon numbers 1-12.). the same is said of the following. C1 - C12 alkylphenyl radical, 1-naphthyl group, 2-naphthyl group, etc. are illustrated -- C1 - C12 alkoxyphenyl radical, and C1 - C12 alkylphenyl radical are desirable.

[0023]

the carbon number of an aryloxy group is usually six to about 60, and, specifically, a phenoxy group, C1 - a C12 alkoxy phenoxy group, C1 - C12 alkyl phenoxy group, a 1-naphthyloxy radical, a 2-naphthyloxy radical, etc. are illustrated -- C1 - a C12 alkoxy phenoxy group, and C1 - C12 alkyl phenoxy group are desirable.

[0024]

The carbon number of an arylated alkyl radical is usually seven to about 60. Specifically Phenyl - C1 - C12 alkyl group, C1 - C12 alkoxyphenyl - C1 - C12 alkyl group, C1 - C12 alkylphenyl - C1 - C12 alkyl group, 1-naphthyl - C1 - C12 alkyl group, 2-naphthyl - C1 - C12 alkyl group, etc. are illustrated, and it is C1 - C12 alkoxyphenyl. - C1 - C12 alkyl group, C1 - C12 alkylphenyl - C1 - C12 alkyl group are desirable.

[0025]

The carbon number of an aryl alkoxy group is usually seven to about 60. Specifically Phenyl - C1 - C12 alkoxy

group, C1 - C12 alkoxyphenyl - C1 - C12 alkoxy group, C1 - C12 alkylphenyl - C1 - C12 alkoxy group, 1-naphthyl - C1 - C12 alkoxy group, 2-naphthyl - C1 - C12 alkoxy group, etc. are illustrated, and it is C1 - C12 alkoxyphenyl - C1 - C12 alkoxy group, C1 - C12 alkylphenyl - C1 - C12 alkoxy group are desirable.

[0026]

The carbon number of an aryl alkenyl radical is usually seven to about 60. Specifically Phenyl - C2 - C12 alkenyl radical, C1 - C12 alkoxyphenyl - C2 - C12 alkenyl radical, C1 - C12 alkylphenyl - C2 - C12 alkenyl radical, 1-naphthyl - C2 - C12 alkenyl radical, 2-naphthyl - C2 - C12 alkenyl radical, etc. are illustrated, and it is C1 - C12 alkoxyphenyl - C2 - C12 alkenyl radical, C1 - C12 alkylphenyl - C2 - C12 alkenyl radical are desirable.

[0027]

The carbon number of an aryl alkynyl group is usually seven to about 60. Specifically Phenyl - C2 - C12 alkynyl group, C1 - C12 alkoxyphenyl - C2 - C12 alkynyl group, C1 - C12 alkylphenyl - C2 - C12 alkynyl group, 1-naphthyl - C1 - C12 alkynyl group, 2-naphthyl - C2 - C12 alkynyl group, etc. are illustrated, and it is C1 - C12 alkoxyphenyl - C2 - C12 alkenyl radical, C1 - C12 alkylphenyl - C2 - C12 alkenyl radical are desirable.

[0028]

It is usually six to about 60, and a phenylamino radical, a diphenylamino radical, C1 - a C12 alkoxy phenylamino radical, the JI (C1 - C12 alkoxyphenyl) amino group, the JI (C1 - C12 alkylphenyl) amino group, 1-naphthyl amino group, 2-naphthyl amino group, etc. are illustrated, and C1 - C12 alkyl phenylamino radical, and the JI (C1 - C12 alkylphenyl) amino group of a carbon number are [an arylamino radical] desirable.

[0029]

It is usually three to about 60, and a thienyl group, C1 - C12 alkyl thienyl group, a pyrrolyl radical, a furil radical, a pyridyl radical, C1 - C12 alkyl pyridyl radical, etc. are illustrated, and, specifically, a thienyl group, C1 - C12 alkyl thienyl group, a pyridyl radical, and C1 - C12 alkyl pyridyl radical of a carbon number are [a univalent heterocycle radical] desirable.

[0030]

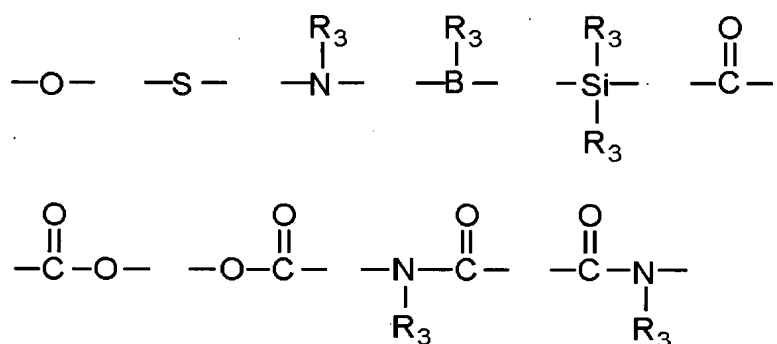
In the above-mentioned example, although it has two or more R in one structure expression, they may be the same and may differ. In order to raise the solubility to a solvent, it is desirable that at least one of the R is not a hydrogen atom, and it is desirable that there is little symmetric property of the configuration of a repeat unit. Moreover, two or more R may connect and the ring may be formed.

In the radical which contains an alkyl group among R, these alkyl groups may be a straight chain, branching, annular either, or those combination, and when it is not a straight chain, an isoamyl radical, a 2-ethylhexyl radical, 3, 7-dimethyl octyl radical, a cyclohexyl radical, 4-C1 - C12 alkyl cyclohexyl radical, etc. are illustrated. In order to raise the solubility to the solvent of the high molecular compound of this invention, it is desirable that the radical containing the alkyl group which has annular or branching or more in one of R is contained.

Moreover, this alkyl group may be interrupted for the radical which passes and contains a hetero atom or a hetero atom in the radical in which R contains an alkyl group. As a hetero atom, an oxygen atom, a sulfur atom, a nitrogen atom, etc. are illustrated here.

As a radical containing a hetero atom or a hetero atom, the following radicals are mentioned, for example.

[0031]



Here, as R3, a hydrogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1-20, the aryl group of carbon numbers 6-60, and the univalent heterocycle radical of carbon numbers 3-60 are mentioned, for example.

[0032]

In this invention, a divalent heterocycle radical means the remaining atomic group excluding two hydrogen atoms from the heterocyclic compound. The carbon number of a divalent non-permuted heterocycle radical is usually three to about 60.

A heterocyclic compound means that to which the element which constitutes a ring among organic compounds with ring type structure contains hetero atoms, such as not only a carbon atom but oxygen, sulfur, nitrogen, Lynn, boron, an arsenic, etc., in endocyclic here.

As a divalent heterocycle radical, the following are mentioned, for example.

The divalent heterocycle radical which contains nitrogen as a hetero atom; a pyridine diyl radical (formulas 39–44 of the following figure), a diaza phenylene group (formulas 45–48 of the following figure), a quinoline diyl radical (formulas 49–63 of the following figure), a quinoxaline diyl radical (formulas 64–68 of the following figure), an acridine diyl radical (formulas 69–72 of the following figure), a bipyridyl diyl radical (formulas 73–75 of the following figure), a phenanthroline diyl radical (formulas 76–78 of the following figure), etc.

The radical which has fluorene structure including a silicon, nitrogen, sulfur, a selenium, etc. as a hetero atom (formulas 79–93 of the following figure).

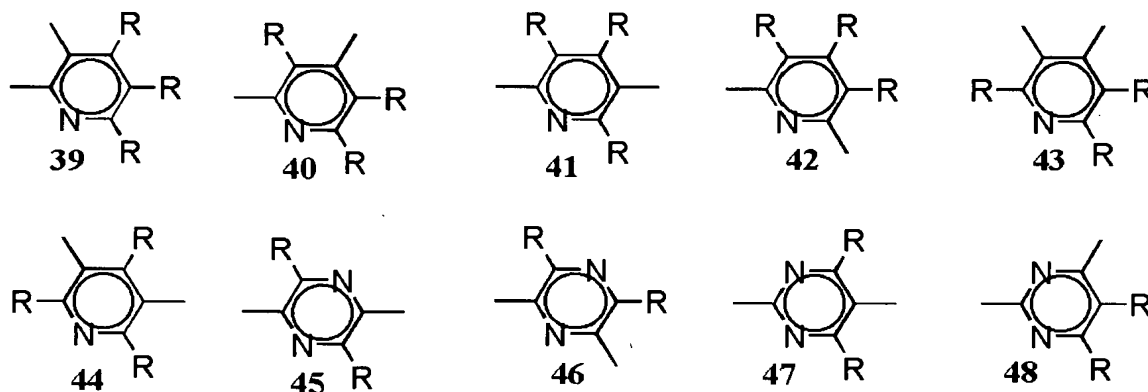
Five-membered ring heterocycle radical which contains a silicon, nitrogen, sulfur, a selenium, etc. as a hetero atom : (formulas 94–98 of the following figure)

Five-membered ring condensation heterocycle radical: (formulas 99–108 of the following figure) which contains a silicon, nitrogen, sulfur, a selenium, etc. as a hetero atom, benzothiadiazole -4, 7-diyl radical and benzoxadiazole -4, 7-diyl radical.

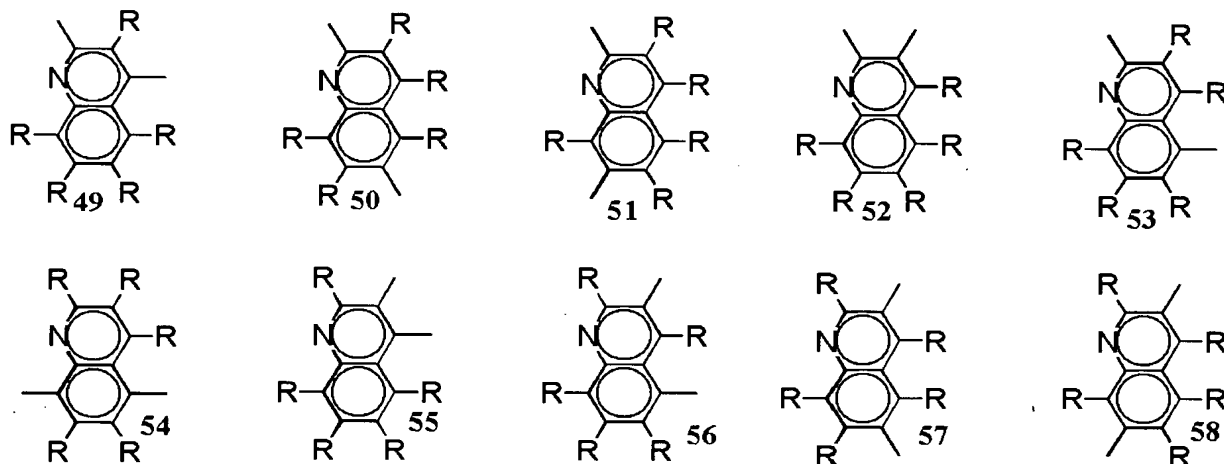
: (formulas 109–110 of the following figure) the radical which joins together according to the alpha position of the hetero atom by the five-membered ring heterocycle radical which contains a silicon, nitrogen, sulfur, a selenium, etc. as a hetero atom, and has become a dimer and oligomer

Radical combined with the phenyl group according to the alpha position of the hetero atom by the five-membered ring heterocycle radical which contains a silicon, nitrogen, sulfur, a selenium, etc. as a hetero atom : (formulas 111–117 of the following figure)

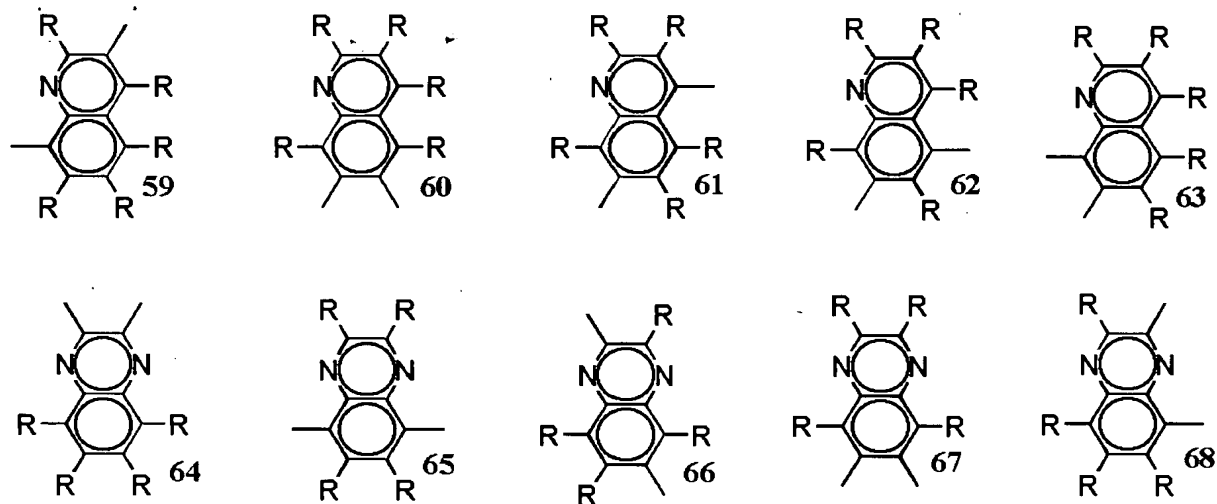
[0033]



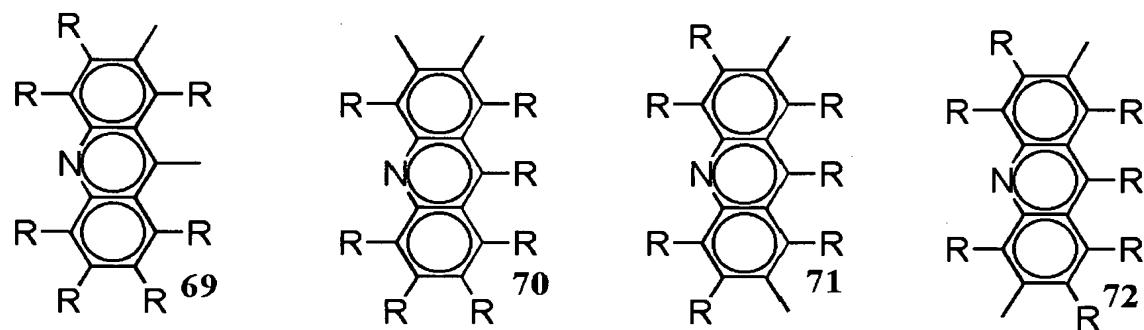
[0034]



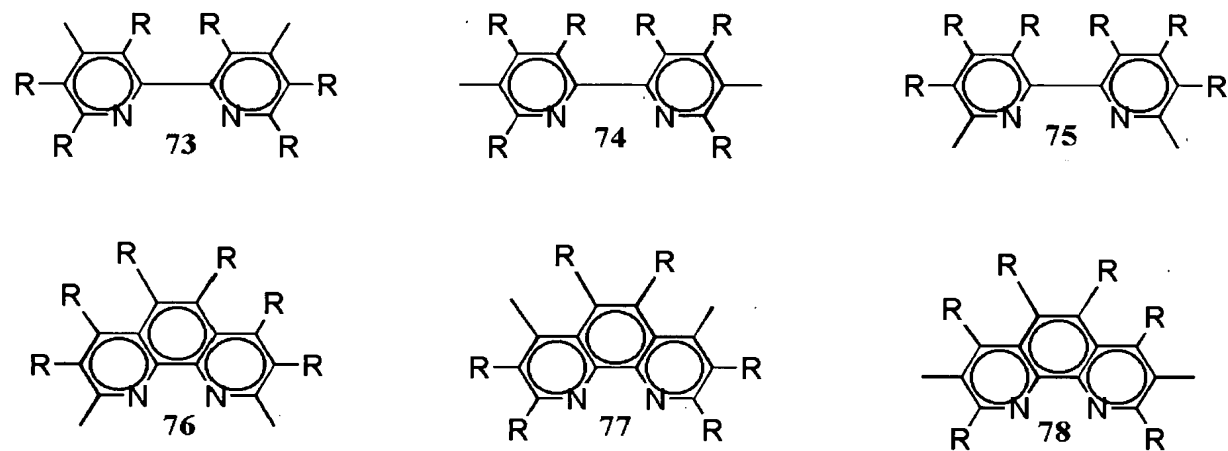
[0035]



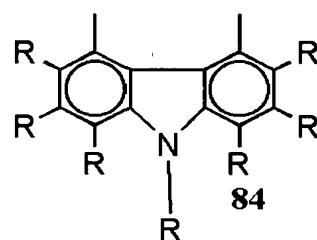
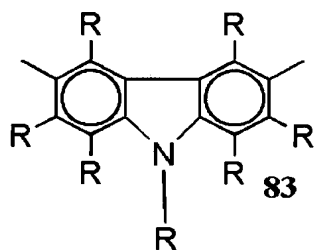
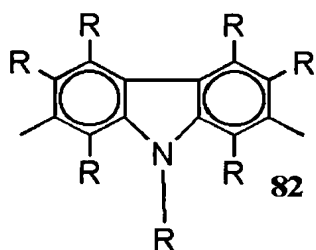
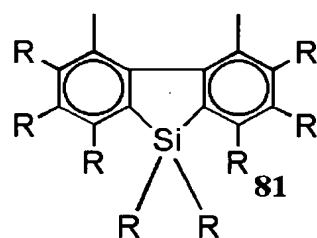
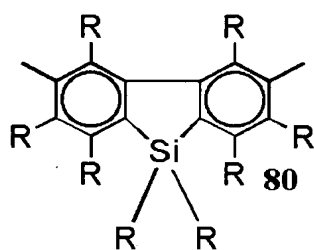
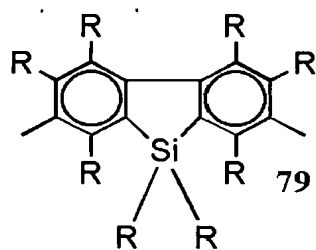
[0036]



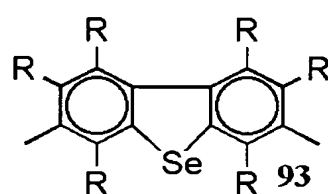
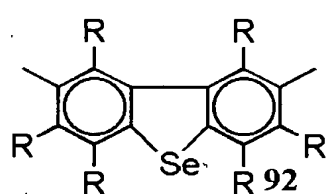
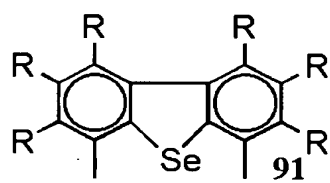
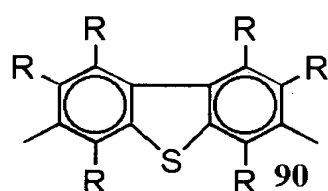
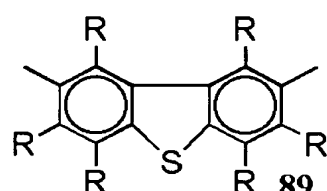
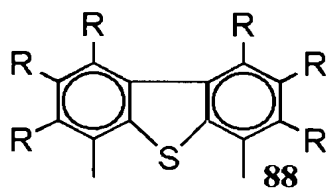
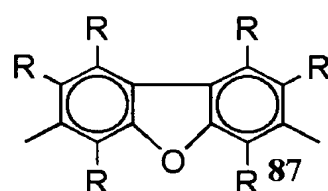
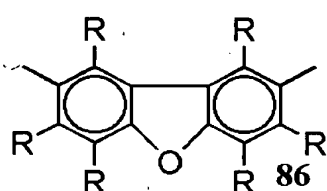
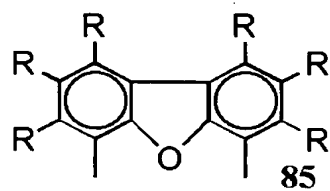
[0037]



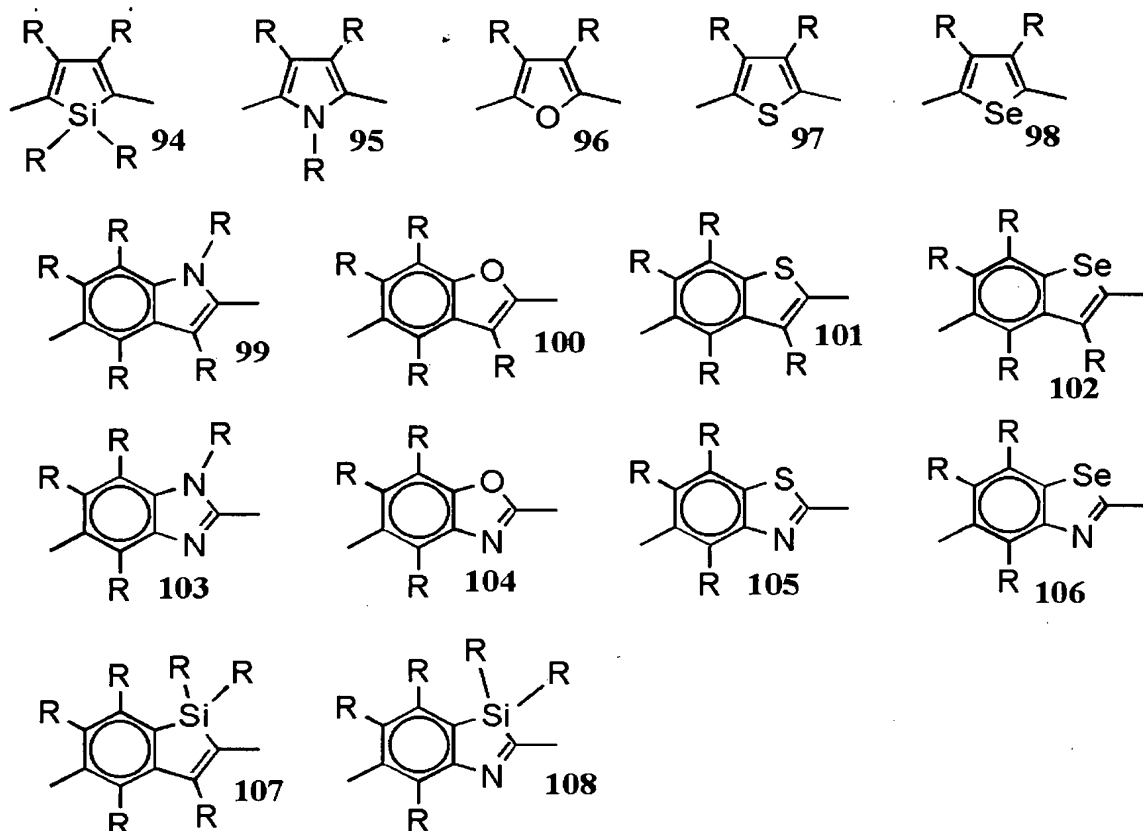
[0038]



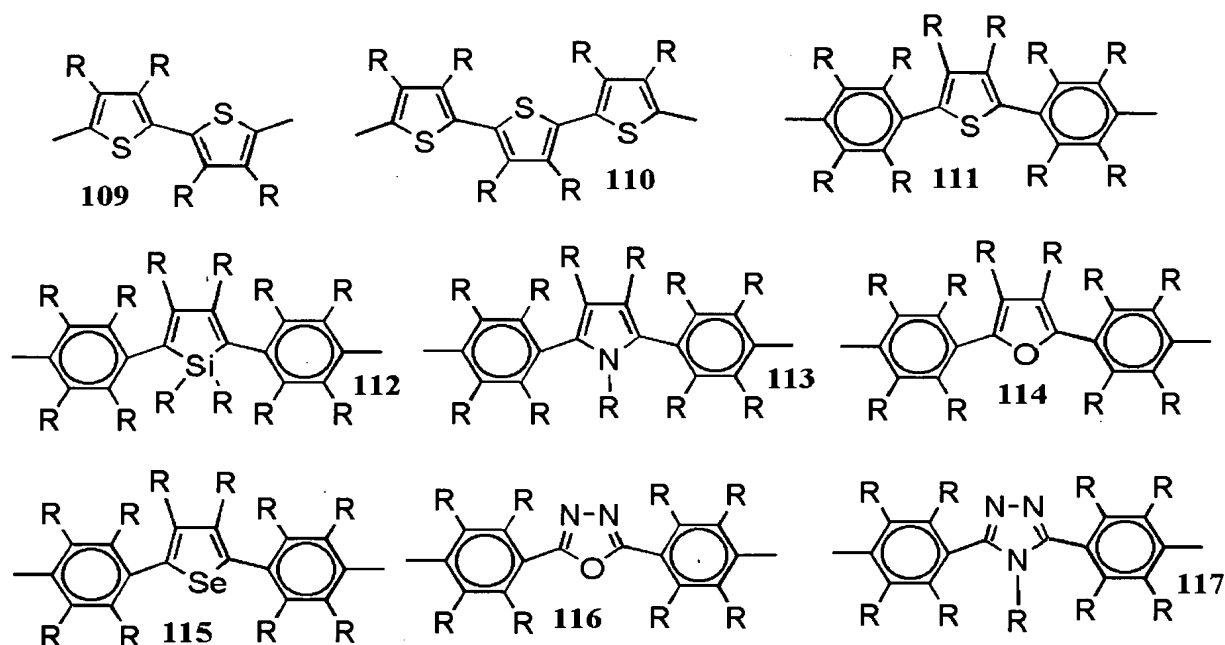
[0039]



[0040]



[0041]



[0042]

In the above-mentioned formulas 39-117, R expresses the same semantics as the above.

[0043]

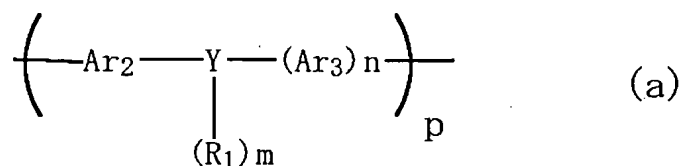
The carbon number of the thing which is not permuted [of the divalent radical with which it comes to combine two or more radicals chosen from an arylene radical and a divalent heterocycle radical in Ar1 through a hetero atom] is usually six to about 60.

As a hetero atom in this divalent radical, trivalent hetero atoms, such as divalent hetero atoms, such as for

example, an oxygen atom and a sulfur atom, a nitrogen atom, and a boron atom, are mentioned. This divalent radical may contain two or more hetero atoms.

[0044]

As this divalent radical, the radical shown by the following general formula (a) is mentioned, for example.



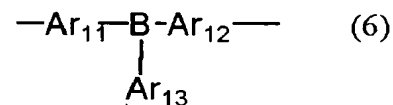
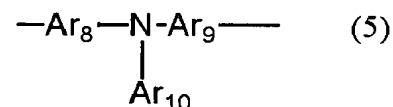
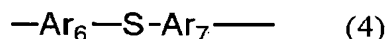
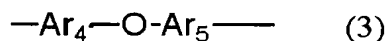
[0045]

Ar₂ and Ar₃ express an arylene radical or a divalent heterocycle radical independently among a formula, respectively. Y shows a divalent or trivalent hetero atom. R₁ expresses an aryl group or a univalent heterocycle radical. When Y is a divalent hetero atom, it is m=0, and it is m=1 when Y is a trivalent hetero atom. n is the integer of 0 to 3. When n is two or more, even if two or more Ar₃ is the same, it may differ. p is 1 or 2. When p is 2, even if two Ar(s)₂ are the same, they may differ, even if two or more Ar₃ is the same, they may differ, even if two Y is the same, they may differ, and even if two m is the same, they may differ.

[0046]

In the above-mentioned divalent radical, the radical n is indicated to be for p by 1 as that whose Y is a divalent hetero atom in 1 a bottom type (3) or (4), for example is mentioned. Specifically, (the formula 118 and ceremony 119) of the following figure are held.

In the above-mentioned divalent radical, the radical n is indicated to be for p by 1 as that whose Y is a trivalent hetero atom in 1 a bottom type (5) or (6), for example is mentioned. Specifically, (the formula 120, the formula 122, and ceremony 124) of the following figure are held.



(Ar₄-Ar₉, and Ar₁₁ and Ar₁₂ express an arylene radical or a divalent heterocycle radical independently among a formula, respectively.) Ar₁₀ and Ar₁₃ An aryl group or a univalent heterocycle radical is expressed independently, respectively.

[0047]

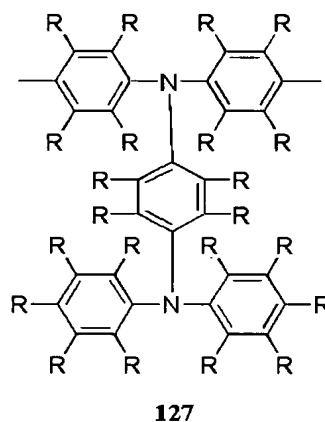
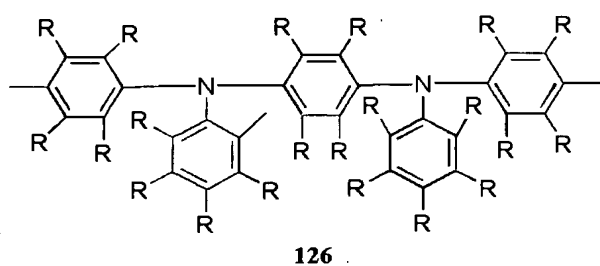
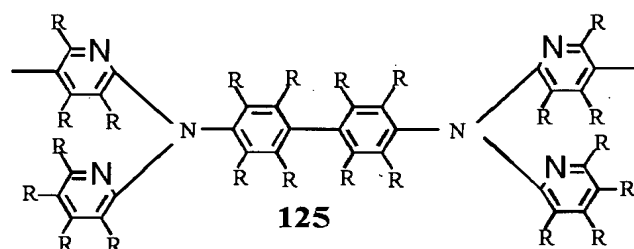
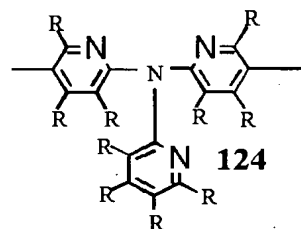
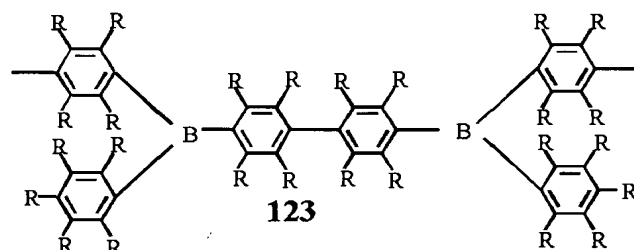
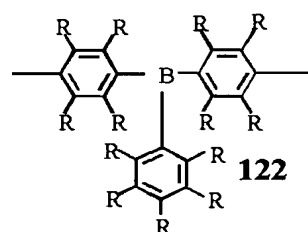
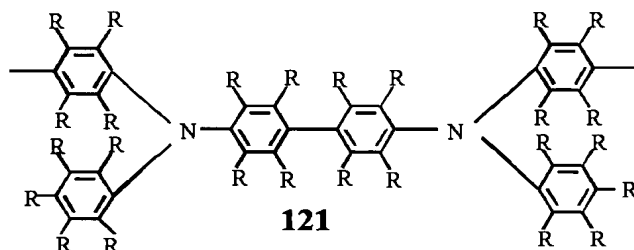
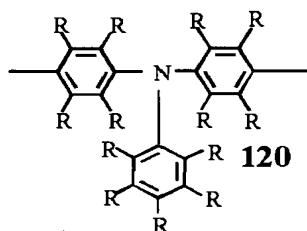
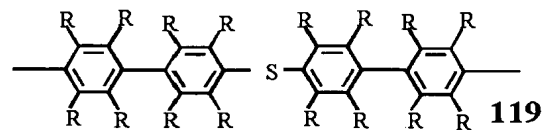
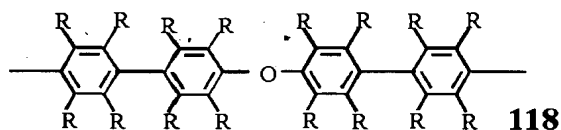
In the above-mentioned divalent radical, (the formula 121, the formula 123, and ceremony 125) of the following figure are held by 1 as that whose Y n is a trivalent hetero atom in 2 for p. Moreover, the (ceremony 126) of the following figure is held as a radical combined although there also had n by 1 and Y also had the thing and p whose Y n is a trivalent hetero atom in 1 for p with the trivalent hetero atom by 0 1.

[0048]

In the above-mentioned divalent radical, the radical containing a phenylene group or a pyridine-diyl radical is desirable.

Moreover, in the above-mentioned divalent radical, the divalent radical whose Y is a nitrogen atom is desirable, the divalent radical shown by the following formulas 120, 121, 126, and 127 is more desirable, and it is the above figure especially. Formula 121 The divalent radical shown is desirable.

[0049]



[0050]

The arylene radical contained in all the ingredients used as an EL luminescence ingredient from the former as Ar1, Two or more radicals chosen from a heterocycle radical, a divalent arylene radical, and a divalent divalent heterocycle radical may be divalent radicals which it comes to combine through a hetero atom. These ingredients for example It is indicated by WO99/12989 WO00/55927 WO01/49769A1 WO01 / 49768A2, and

WO98/06773 US5,777,070 WO99/54385 WO00/46321 US 6,169,163B1.

[0051]

When one kind of monomer shown by the general formula (1) as a monomer is used, a gay polymer is formed, and when two or more kinds are used, a random copolymer is usually formed.

[0052]

In the manufacture approach of this invention, first, one sort of monomers of the above-mentioned formula (1) or two sorts or more are made to react with magnesium, and a Grignard reaction agent is obtained (process 1).

[0053]

one mol of monomers the amount of magnesium is indicated to be by the formula (1) -- receiving -- usually -- 0.5 mols or more three mols or less 0.8 mols or more two mols or less are 0.9 mols or more 1.5 mols or less more preferably.

[0054]

A process 1 is usually carried out in an ether system solvent.

As an ether system solvent, diisopropyl ether, a tetrahydrofuran, 1,4-dioxane, diphenyl ether, ethylene glycol wood ether, tert-butyl methyl ether, etc. are mentioned, for example. A tetrahydrofuran, 1,4-dioxane, etc. are desirable and especially a tetrahydrofuran is desirable. Moreover, an aromatic hydrocarbon system solvent and an aliphatic hydrocarbon system solvent may be mixed and used for the above-mentioned ether system solvent. As an aromatic hydrocarbon system solvent, benzene, toluene, a xylene, trimethyl benzene, tetramethyl benzene, butylbenzene, naphthalene, a tetralin, etc. are mentioned, for example, In order to obtain the polymer of the amount of giant molecules, toluene, a xylene, a tetralin, and tetramethyl benzene have good **** and especially desirable toluene. Moreover, as an aliphatic hydrocarbon system solvent, a hexane, a pentane, a cyclohexane, a decalin, etc. are mentioned and especially a hexane is desirable.

[0055]

A reaction is usually performed under inert gas ambient atmospheres, such as an argon and nitrogen, stirring. Although it will not be especially limited if reaction time and reaction temperature are conditions from which a Grignard reaction agent is obtained It is 2 - 10 hours at a room temperature (about 25 degrees C),. When X1 and X2 of a monomer are a chlorine atom, a reaction is usually slow, and in such a case, it is effective to heat at about 40-50 degrees C in early stages of a reaction.

[0056]

Next, the above-mentioned Grignard reaction agent is made to react under existence of a transition metal complex, and a polymer is obtained (process 2).

As a transition metal complex, complexes, such as chromium, iron, cobalt, nickel, palladium, and copper, are mentioned.

[0057]

As a chromium complex, tetrakis (trimethylsilylmethyl) chromium (IV), triphenyl tris (tetrahydrofuran) chromium (III), and tetrakis (eta-allyl compound) 2 chromium (II) hexa carbonyl bis(eta-cyclopentadienyl) 2 chromium (I) etc. is raised here.

[0058]

An iron complex univalent [as an iron complex /, such as iron complex; tetra-carbonyl bis(cyclopentadienyl) 2 iron (I) of zero **, such as tetra-carbonyl (triphenyl phosphine) iron (0),]; Chloro (eta-cyclopentadienyl) dicarbonyl iron (II), Divalent iron complexes, such as a 1 and 1'-(1, 3-propane diyl) ferrocene; trivalent iron complexes, such as a bis(eta-cyclopentadienyl) iron (III) hexa fluorophosphoric acid salt, etc. are raised.

[0059]

Divalent cobalt complexes, such as cobalt complex; bis(eta-cyclopentadienyl) cobalt (II) univalent [as a cobalt complex /, such as cobalt complex; (eta-allyl compound) tricarbonyl cobalt (I) of zero **, such as hexa carbonyl bis(tri-n-butyl phosphine) 2 cobalt (0) and dodecacarbonyl 4 cobalt (0),]; trivalent cobalt complexes, such as carbonyl (eta-cyclopentadienyl) diiodo cobalt (III), are mentioned.

[0060]

As a nickel complex, bis(1, 5-cyclo-octadiene) nickel (0), Bis(triphenyl phosphine) nickel (0), (Ethylene) nickel complex [of zero **, such as tetrakis (triphenyl phosphine) nickel (0),]; (eta-BUROMO) (mu-propenyl) -- univalent nickel complex;, such as bis(t-butyl diisopropyl phosphine) 2 nickel (I), -- dichloro (2 and 2'-bipyridine) nickel (II) -- Divalent nickel complexes, such as dimethyl bis(trimethyl phosphine) nickel (II), tetra-methylenebis (triphenyl phosphine) nickel (II), and bis(eta-cyclopentadienyl) nickel (II), etc. are mentioned.

[0061]

As a palladium complex, divalent palladium complexes, such as palladium complex; acetic-acid palladium (II) of zero **, such as tetrakis (triphenyl phosphine) palladium (0) and bis(cyclo OKUTA -1, 5-diene) palladium (0), dichlorobis (benzonitrile) palladium (II), and dimethyl bis(triethyl phosphine) palladium (II), etc. are mentioned.

[0062]

As a copper complex, univalent copper complexes, such as the tetrakis (acetonitrile) (copper I) hexa fluorophosphoric acid salt, phenyl copper, methyl bis(triphenyl phosphine) copper (I), methyl (2 and 2'-bipyridine) copper (I), and dichloro (1,3-butadiene) 2 copper (I), etc. are mentioned.

[0063]

A nickel complex is desirable among these complexes, and a divalent nickel complex is more desirable.

[0064]

one mol of monomers which the amount of catalysts is sufficient as the amount of a transition metal complex, and are shown by the formula (1) -- receiving -- usually -- 0.00001-mol or more 0.1-mol or less extent -- 0.0001 mols or more 0.05 mols or less are 0.001 mols or more 0.02 mols or less more preferably.

[0065]

Although especially the concentration of the monomer shown by the formula (1) here is not limited, too much in low concentration It may become difficult to collect the generated high molecular compounds. Too much in high concentration the time of making into 100 % of the weight the sum total of a solvent, the monomer shown by the formula (1), metal magnesium, and a transition metal complex, since stirring might become difficult -- desirable -- less than [more than 0.05 % of the weight 40% % of the weight] -- it is 25 or less % of the weight 0.1 % of the weight or more more preferably.

[0066]

In a process 2, it reacts to the solution which usually contains the Grignard reaction agent obtained at the process 1 by adding a transition metal complex. You may react, after adding solvents other than the solvent further used at the process 1 to the solution containing the Grignard reaction agent obtained at the process 1. Moreover, you may react, after distilling a solvent out of the solution of the Grignard reaction agent obtained at the process 1, and adding solvents other than the solvent used at the process 1.

[0067]

A reaction is usually performed under inert gas ambient atmospheres, such as an argon and nitrogen. About 50-150 degrees C of reaction temperature are desirable, and it is 70-120 degrees C more preferably. Although reaction time is usually about 0.5 - 100 hours, its less than 50 hours are desirable.

[0068]

Subsequently, the polymer obtained at the process 2 is made to react further under existence of the metal reaction agent chosen from the nickel complex, the univalent copper complex, and copper powder of zero ** (process 3).

[0069]

As a nickel complex of zero ** which can be used for a process 3, for example, bis(1, 5-cyclo-octadiene) nickel (0), bis(ethylene) (triphenyl phosphine) nickel (0), tetrakis (triphenyl phosphine) nickel, etc. are illustrated, and bis (1, 5-cyclo-octadiene) nickel (0) is desirable especially.

[0070]

The nickel complex of zero ** can also generate a univalent or divalent nickel complex in the system of reaction with a reducing agent. The aforementioned thing is mentioned as a univalent or divalent nickel complex. As a reducing agent, zinc, magnesium, a hydrazine, sodium hydride, and a lithium aluminum hydride are mentioned.

[0071]

0.00001 mols or more the 0.1 mols or less of 0.0001 mols or more the 0.05 mols or less of 0.001 mols or more the 0.02 mols or less of the amount of the zero ** nickel complex used are more preferably used to one mol of monomers shown by the formula (1). When too little [the amount used], it is in an inclination with little molecular weight. Although an upper limit is not restrictive, since it is in the inclination for after treatment to become difficult when there are too many amounts, it is desirable that it is 0.05 mols or less.

[0072]

Moreover, it is desirable from a viewpoint of the improvement in yield, and macromolecule quantification to add a neutral ligand. A neutral ligand is a ligand which has neither the anion nor the cation, tertiary phosphine ligands, such as nitrogen-containing ligand; triphenyl phosphine, such as 2, 2'-bipyridyl, 1, 10-phenanthroline, methylenebis oxazoline, N, and N'-tetramethylethylenediamine, a tritoly phosphine, tributyl phosphine, and a triphenoxy phosphine, etc. are illustrated here, a nitrogen-containing ligand is desirable at versatility and a cheap point, and 2 and a 2'-bipyridyl are desirable especially in respect of high reactivity and high yield. Moreover, as the amount used, it is about 0.5-10 mols to one mol of nickel complexes of zero **, and 0.9 mols - 1.1 mols are usually desirable, when using a neutral ligand from a viewpoint of economical efficiency.

[0073]

The system which added the 2 and 2'-bipyridyl to the system containing bis(1, 5-cyclo-octadiene) nickel (0) as a neutral ligand from the point of giant-molecule quantification of a polymer especially is desirable.

[0074]

As a univalent copper complex which can be used for a process 3, the iodine copper (I), copper(I) chloride, trifluoro methansulfonic acid copper (I), copper cyanide, and thiophene-2-copper carboxylate (I) tetrakis (acetonitrile) (copper I) hexa fluorophosphoric acid salt is illustrated. 0.00001 mols or more 0.1 mols or less of 0.0001 mols or more 0.05 mols or less of 0.001 mols or more 0.02 mols or less of charges of a univalent copper complex are more preferably used to one mol of monomers shown by the formula (1). When too little [the amount used], it is in an inclination with little molecular weight. Although an upper limit is not restrictive, since it is in the inclination for after treatment to become difficult when there are too many amounts, it is desirable that it is 0.05 mols or less.

[0075]

In the metal reaction agent used for a process 3, the nickel complex of zero ** is desirable.

[0076]

Any solvents can be used if it is a solvent stable under transition metal catalyst coexistence of zero **, such as an ether system solvent, an aromatic hydrocarbon system solvent, an aliphatic hydrocarbon system solvent, an amide system solvent, ester solvent, and ketone solvent, as a solvent used for a process 3.

N, N'-dimethylacetamide, N, N'-dimethylformamide, N-methyl pyrrolidone, 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone, etc. are mentioned here, and an amide system solvent has N, N'-dimethylformamide, and especially here desirable N-methyl pyrrolidone.

[0077]

Ethyl acetate, butyl propionate, benzoic-acid octyl, etc. are mentioned here, and ester solvent of ethyl acetate is here desirable.

With a ketone solvent, an acetone, a diethyl ketone, methyl isobutyl ketone, an acetophenone, a benzophenone, etc. are mentioned here. In the semantics of the good solvent to a high molecular compound, a diethyl ketone and methyl isobutyl ketone are desirable.

Moreover, as long as it does not check a polymerization reaction from a viewpoint which improves polymerization nature and solubility as a solvent, a mixed solvent with solvents other than an aromatic hydrocarbon system solvent and/or an ether system solvent, an aromatic hydrocarbon system solvent, and an ether system solvent may be used.

[0078]

A process 3 may be presented with the solution of the polymer adjusted at the process 2, once isolating a polymer from the solution of the polymer adjusted at the process 2, the isolated polymer can be dissolved in a solvent and a process 3 can be presented. Isolation of a polymer can be performed by supplying the reaction mixed liquor of a process 2 in the solvent which cannot melt polymers, such as ethanol and water, easily, and depositing a polymer.

[0079]

A reaction is usually performed under inert gas ambient atmospheres, such as an argon and nitrogen.

Although especially reaction temperature is not limited, its about 50-150 degrees C are desirable, and its 70-120 degrees C are more desirable. Although polymerization time amount is usually about 0.5 - 100 hours, its within 50 hours after the point of a manufacturing cost are desirable.

[0080]

In the manufacture approach of this invention, separation actuation of common use, such as acid cleaning, alkali cleaning, neutralization, backwashing by water, organic solvent washing, reprecipitation, centrifugal separation, an extract, and a column chromatography, purification actuation, and actuation of desiccation and others may be presented with a high molecular compound after termination of a process 3 if needed.

Since the purity affects a luminescence property when using the high molecular compound manufactured by the approach of this invention as luminescent material, such as a macromolecule light emitting device, in the manufacture approach of this invention, it is desirable to perform the above-mentioned separation actuation and purification actuation enough, and to remove an unreacted monomer, a by-product, catalyst residue, etc. enough.

[0081]

[Example]

Although an example is hereafter shown in order to explain this invention to a detail further, this invention is not limited to these.

Here, about weight average molecular weight and number average molecular weight, the average molecular weight of polystyrene conversion was calculated with gel permeation chromatography (GPC) by using N and N'-dimethylformamide as a solvent.

[0082]

The example 1 of a comparison

The room temperature was made to perform the mixture (for it to be 1:9 at a mole ratio) of a PARAJI bromobenzene (1.18g, 5.0mmol) and meta-dibromo benzene (10.62g, 45mmol), and the reaction of magnesium (1.33g, 54.7mmol) in an anhydrous tetrahydrofuran (50ml) by nitrogen-gas-atmosphere mind.

When the reaction in this tetrahydrofuran was performed for 2 hours, magnesium disappeared.

Then, dichloro (2 and 2'-bipyridine) nickel (II), and (50mg and 0.17mmol) were added to this tetrahydrofuran solution as a polymerization catalyst, and the reaction mixture which carries out a polymerization under nitrogen-gas-atmosphere mind and reflux conditions for 24 hours, and contains a polymer was obtained. In addition, filtration recovered precipitate, stirring this reaction solution in a lot of ethanol.

After washing the obtained powder by dilute hydrochloric acid, water, and ethanol, the vacuum drying was carried out, and the 1.61g polymer was obtained. The polymerization yield for which the elemental-analysis value of this polymer showed C;88.33% H;5.76% Br;4.42%, and it asked from carbon recovery was about 40%. Moreover, this polymer was meltable to N.N-dimethylformamide (DMF), and number average molecular weight and weight average molecular weight were Mn=1305 and Mw=2335 by GPC measurement, respectively.

[0083]

Example 1

0.20g (End Br is equivalent to 0.11mmol) of polymers manufactured in the above-mentioned example 1 of a comparison was taken, and this copolymer was made to react in an N.N-dimethylformamide (DMF) (10ml) solvent for 24 hours at a bis(1, 5-cyclo-octadiene) nickel (0) (0.020g, 0.073mmol) and 2, and 2'-bipyridyl (0.011g, 0.071mmol) and 80 degrees C. After reaction termination, when 10ml of about 15% of aqueous ammonia was added to the reaction solution, precipitate of a polymer was obtained. After carrying out this precipitate a ** exception and washing with rare aqueous ammonia, dilute hydrochloric acid, water, and a methanol, the vacuum drying was carried out and the 0.15g high molecular compound was obtained. The elemental-analysis value of this high molecular compound was C;89.92% H;5.24% Br;0.57%, and number average molecular weight and weight average molecular weight were Mn=1890 and Mw=2880 by GPC measurement, respectively. Thus, it turned out that end halogens decrease in number and molecular weight increases. Thus, the obtained high molecular compound was meltable to DMF, chloroform, and dimethyl sulfoxide.

[0084]

[Effect of the Invention]

The poly arylenes of the amount of macromolecules can be obtained by the manufacture approach of this invention.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-83637

(P2004-83637A)

(43) 公開日 平成16年3月18日(2004.3.18)

(51) Int.Cl.⁷

C08G 61/10

F 1

C08G 61/10

テーマコード (参考)

4 J O 3 2

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2002-243128 (P2002-243128)
(22) 出願日 平成14年8月23日 (2002.8.23)

特許法第30条第1項適用申請有り 平成14年3月1
1日 社団法人日本化学会発行の「日本化学会第81春
季年会 2002年 講演予稿集11」に発表

(71) 出願人 000002093
住友化学工業株式会社
大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(74) 代理人 100093285
弁理士 久保山 隆
(74) 代理人 100113000
弁理士 中山 亨
(74) 代理人 100119471
弁理士 榎本 雅之
(72) 発明者 山本 隆一
神奈川県横浜市都筑区荏田南四丁目26番
18号

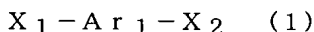
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 重合法

(57) 【要約】

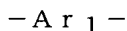
【課題】 高分子量のポリアリーレン類を得る方法を提供する。

【解決手段】 一般式 (1)



〔ここで、 Ar_1 は、アリーレン基および2価の複素環基から選ばれる複数の基がヘテロ原子を介して結合されてなる2価の基、アリーレン基または2価の複素環基を示す。 X_1 および X_2 はハロゲン原子を示し、これらは、同一でも異なってもよい。〕

で示される単量体をマグネシウムと反応させて得られたグリニャール反応剤を遷移金属錯体の存在下で重合させて得られた重合体を、ゼロ価のニッケル錯体、1価の銅錯体および銅粉末から選ばれる金属反応剤の存在下でさらに反応させる



で示される繰り返し単位を有する高分子化合物の製造方法

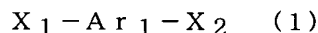
【選択図】 なし

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式(1)



〔ここで、 Ar_1 は、アリーレン基および2価の複素環基から選ばれる複数の基がヘテロ原子を介して結合されてなる2価の基、アリーレン基または2価の複素環基を表す。 X_1 および X_2 はハロゲン原子を表し、これらは、同一でも異なっているもよい。〕

で示される単量体をマグネシウムと反応させてグリニヤール反応剤を得、該反応剤を遷移金属錯体の存在下で重合させて得られた重合体を、ゼロ価のニッケル錯体、1価の銅錯体および銅粉末から選ばれる金属反応剤の存在下でさらに反応させることを特徴とする



で示される繰り返し単位を有する高分子化合物の製造方法。

【請求項2】

金属反応剤がゼロ価のニッケル錯体であることを特徴とする請求項1記載の高分子化合物の製造方法。

【請求項3】

ハロゲン原子が、それぞれ独立に塩素原子、臭素原子、または、よう素原子であることを特徴とする請求項1または2記載の高分子化合物の製造方法。

【請求項4】

遷移金属錯体が、クロム、鉄、コバルト、ニッケル、パラジウムまたは銅の錯体であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の高分子化合物の製造方法。

【請求項5】

請求項1～4のいずれかに記載の製造方法により製造されたことを特徴とする高分子化合物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高分子化合物の製造方法（重合法）に関する。

【0002】

【従来の技術】

高分子化合物、例えば、ポリアリーレン類は発光材料等として有用であり、その製造方法としては、例えば、ジハロアリーレン類を、マグネシウムと反応させてグリニヤール反応剤とし、該反応剤をニッケル（II）価錯体等の遷移金属錯体存在下で反応させる方法が知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記の従来の方法では、高分子量のポリアリーレン類を得ることが難しかった。

本発明の目的は、高分子量のポリアリーレン類を得る方法を提供することにある。

【0004】

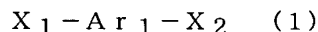
【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、ジハロアリーレン類を、マグネシウムと反応させてグリニヤール反応剤とし、該反応剤を遷移金属錯体の存在下で反応させて得られる重合体をさらにゼロ価のニッケル錯体、1価の銅錯体および銅粉末から選ばれる金属反応剤の存在下で反応させることにより高分子量のポリアリーレン類が得られることを見出し、本発明を完成した。

【0005】

すなわち本発明は、

一般式(1)



(3)

〔ここで、 Ar_1 は、アリーレン基および2価の複素環基から選ばれる複数の基がヘテロ原子を介して結合されてなる2価の基、アリーレン基または2価の複素環基を示す。 X_1 および X_2 はハロゲン原子を示し、これらは、同一でも異なってもよい。〕

で示される単量体をマグネシウムと反応させて得られたグリニャール反応剤を遷移金属錯体の存在下で重合させて得られた重合体を、ゼロ価のニッケル錯体、1価の銅錯体および銅粉末から選ばれる金属反応剤の存在下でさらに反応させる

— Ar_1 —

で示される繰り返し単位を有する高分子化合物の製造方法およびこの製造方法によって製造される高分子化合物に関するものである。

【0006】

【発明の実施の形態】

本発明の製造方法においては、上記式(1)で示される単量体を1種類または2種類以上を原料として用いる。

【0007】

上記式(1)において、 X_1 および X_2 は、ハロゲン原子を表す。

ハロゲン原子としては、例えば、塩素原子、臭素原子、よう素原子が挙げられる。 X_1 および X_2 は同一でも異なってもよいが、単量体の製造の容易さという点で同一であることが好ましい。

【0008】

上記式(1)において、 Ar_1 は、アリーレン基および2価の複素環基から選ばれる複数の基がヘテロ原子を介して結合されてなる2価の基、アリーレン基または2価の複素環基を示す。これらの基は、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールシリル基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルシリル基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アリールアミノ基、1価の複素環基、シアノ基等の置換基を有していてもよい。

【0009】

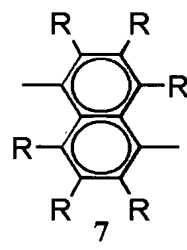
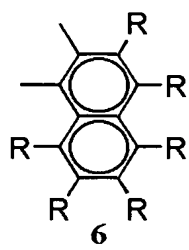
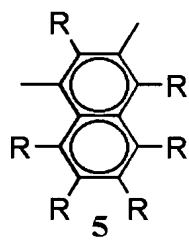
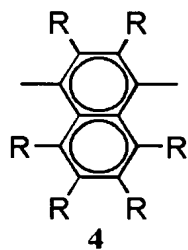
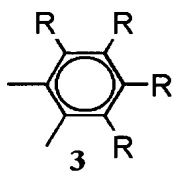
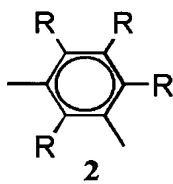
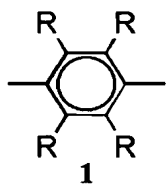
本発明において、アリーレン基とは、芳香族炭化水素から、水素原子2個を除いた原子団をいい、縮合環をもつもの、独立したベンゼン環または縮合環2個以上が直接またはビニレン等の基を介して結合したものも含まれる。無置換のアリーレン基の炭素数は通常6～60程度である。

【0010】

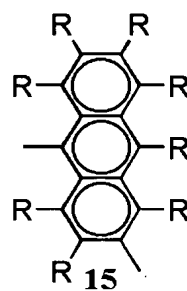
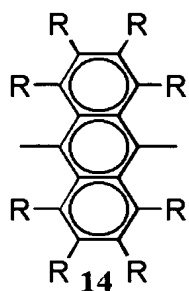
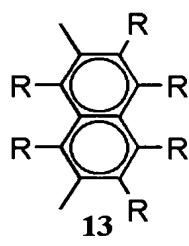
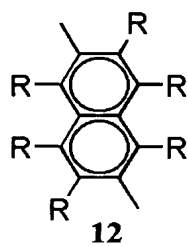
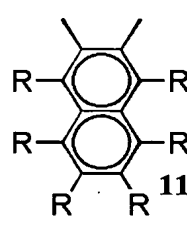
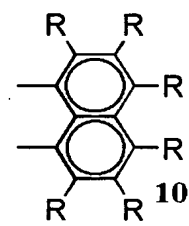
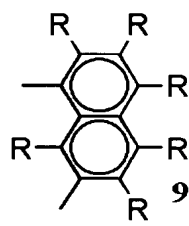
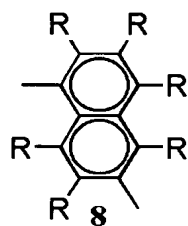
アリーレン基としては、フェニレン基(例えば、下図の式1～3)、ナフタレンジイル基(下図の式4～13)、アントラセニレン基(下図の式14～19)、ピフェニレン基(下図の式20～25)、トリフェニレン基(下図の式26～28)、縮合環化合物基(下図の式29～38)などが例示される。中でもフェニレン基、ピフェニレン基、フルオレンジイル基(下図の式36～38)が好ましい。

【0011】

(4)

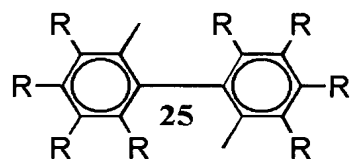
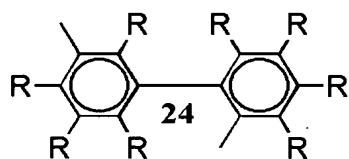
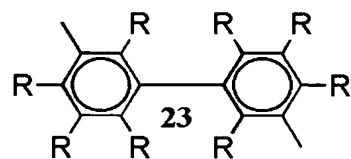
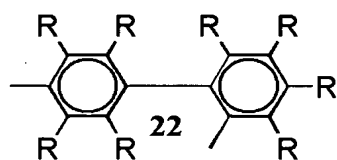
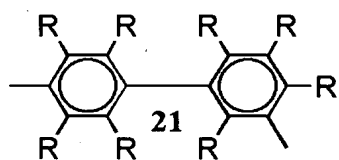
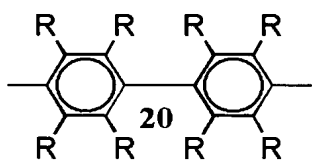
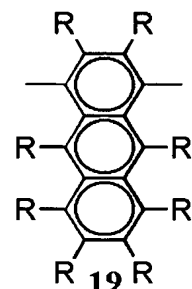
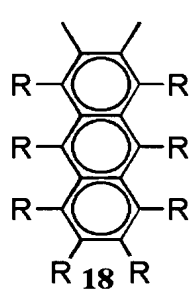
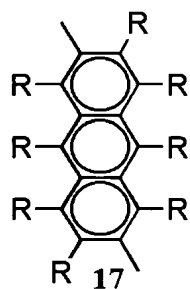
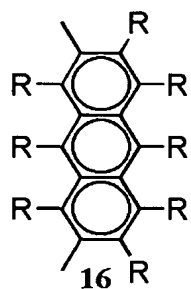


[0012]

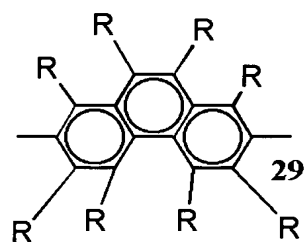
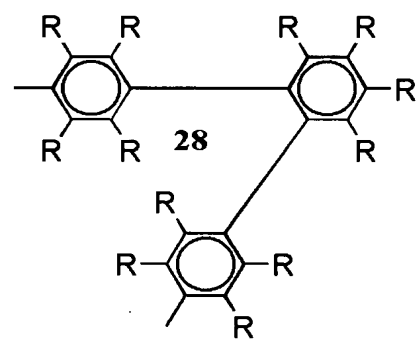
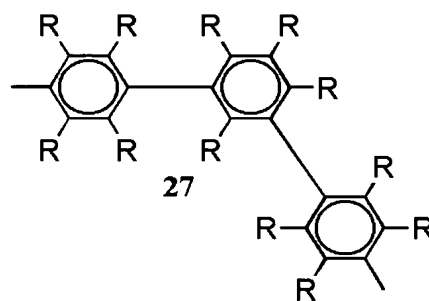
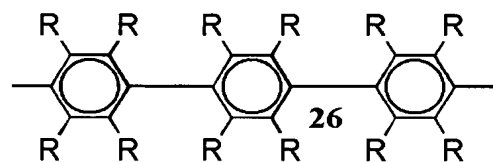


[0013]

(5)

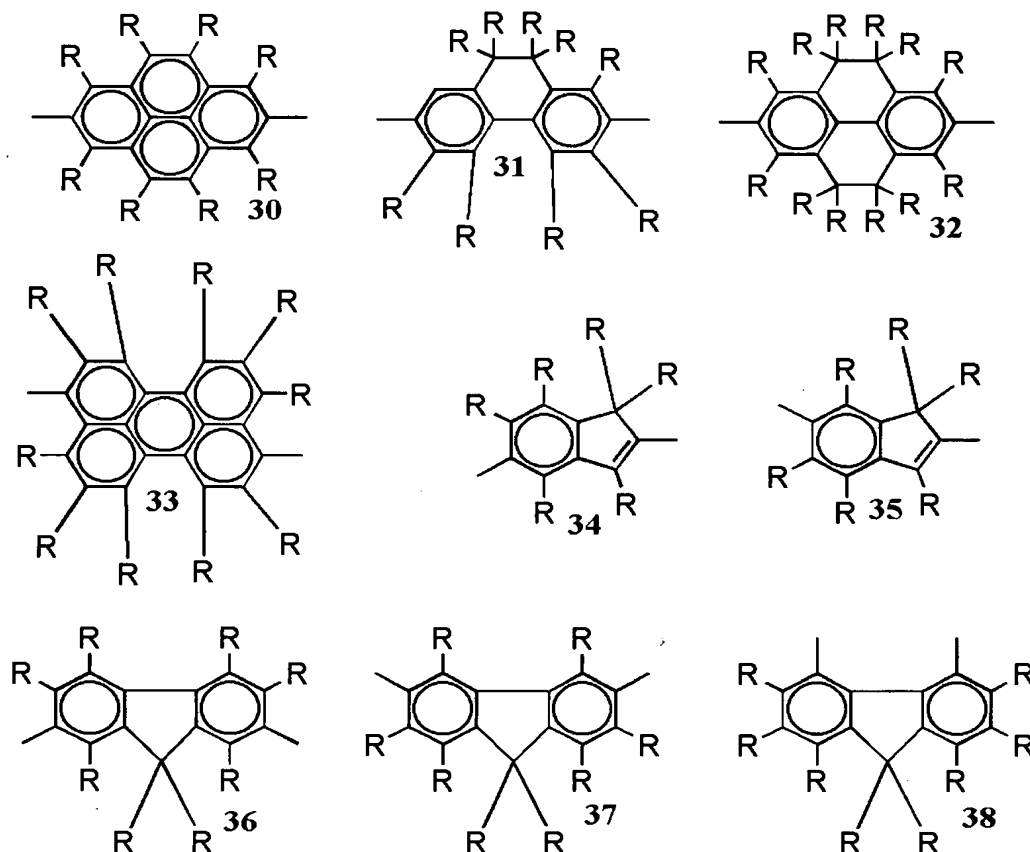


【0014】



【0015】

(6)



【0016】

上記1～38においてRは、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基、アリール基、アリーロキシ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アリールアミノ基、1価の複素環基またはシアノ基を示す。

【0017】

ここで、アルキル基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、炭素数は通常1～20程度であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、*i*-プロピル基、ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、3, 7-ジメチルオクチル基、ラウリル基などが挙げられ、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、3, 7-ジメチルオクチル基が好ましい。

【0018】

アルコキシ基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、炭素数は通常1～20程度であり、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、*i*-プロピルオキシ基、ブトキシ基、*i*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、3, 7-ジメチルオクチルオキシ基、ラウリルオキシ基などが挙げられ、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、デシルオキシ基、3, 7-ジメチルオクチルオキシ基が好ましい。

【0019】

アルキルチオ基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、炭素数は通常1～20程度であり、具体的には、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、*i*-プロピルチオ基、ブチルチオ基、*i*-ブチルチオ基、*t*-ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、シクロヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、2-エチルヘキシルチオ基、デシルチオ基、3, 7-ジメチルオクチルチオ基が好ましい。

(7)

ルチオ基、ノニルチオ基、デシルチオ基、3, 7-ジメチルオクチルチオ基、ラウリルチオ基などが挙げられ、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、2-エチルヘキシルチオ基、デシルチオ基、3, 7-ジメチルオクチルチオ基が好ましい。

【0020】

アルキルシリル基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、炭素数は通常1~60程度であり、具体的には、メチルシリル基、エチルシリル基、プロピルシリル基、*i*-プロピルシリル基、ブチルシリル基、*i*-ブチルシリル基、*t*-ブチルシリル基、ペンチルシリル基、ヘキシルシリル基、シクロヘキシルシリル基、ヘプチルシリル基、オクチルシリル基、2-エチルヘキシルシリル基、ノニルシリル基、デシルシリル基、3, 7-ジメチルオクチルシリル基、ラウリルシリル基、トリメチルシリル基、エチルジメチルシリル基、プロピルジメチルシリル基、*i*-プロピルジメチルシリル基、ブチルジメチルシリル基、*t*-ブチルジメチルシリル基、ペンチルジメチルシリル基、ヘキシルジメチルシリル基、ヘプチルジメチルシリル基、オクチルジメチルシリル基、2-エチルヘキシル-ジメチルシリル基、ノニルジメチルシリル基、デシルジメチルシリル基、3, 7-ジメチルオクチル-ジメチルシリル基、ラウリルジメチルシリル基などが挙げられ、ペンチルシリル基、ヘキシルシリル基、オクチルシリル基、2-エチルヘキシルシリル基、デシルシリル基、3, 7-ジメチルオクチルシリル基、ペンチルジメチルシリル基、ヘキシルジメチルシリル基、オクチルジメチルシリル基、2-エチルヘキシル-ジメチルシリル基、デシルジメチルシリル基、3, 7-ジメチルオクチル-ジメチルシリル基が好ましい。

【0021】

アルキルアミノ基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、モノアルキルアミノ基でもジアルキルアミノ基でもよく、炭素数は通常1~40程度であり、具体的には、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、プロピルアミノ基、*i*-プロピルアミノ基、ブチルアミノ基、*i*-ブチルアミノ基、*t*-ブチルアミノ基、ペンチルアミノ基、ヘキシルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基、ヘプチルアミノ基、オクチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、ノニルアミノ基、デシルアミノ基、3, 7-ジメチルオクチルアミノ基、ラウリルアミノ基などが挙げられ、ペンチルアミノ基、ヘキシルアミノ基、オクチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、デシルアミノ基、3, 7-ジメチルオクチルアミノ基が好ましい。

【0022】

アリール基は、炭素数は通常6~60程度であり、具体的には、フェニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル基（ $C_1 \sim C_{12}$ は、炭素数1~12であることを示す。以下も同様である。）、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル基が好ましい。

【0023】

アリールオキシ基は、炭素数は通常6~60程度であり、具体的には、フェノキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェノキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェノキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェノキシ基が好ましい。

【0024】

アリールアルキル基は、炭素数は通常7~60程度であり、具体的には、フェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、1-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、2-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基が好ましい。

【0025】

アリールアルコキシ基は、炭素数は通常7~60程度であり、具体的には、フェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基

(8)

、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、1-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、2-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基が好ましい。

【0026】

アリールアルケニル基は、炭素数は通常7～60程度であり、具体的には、フェニル- $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル基、1-ナフチル- $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル基、2-ナフチル- $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル基、などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル基が好ましい。

【0027】

アリールアルキニル基は、炭素数は通常7～60程度であり、具体的には、フェニル- $C_2 \sim C_{12}$ アルキニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_2 \sim C_{12}$ アルキニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_2 \sim C_{12}$ アルキニル基、1-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキニル基、2-ナフチル- $C_2 \sim C_{12}$ アルキニル基、などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル基が好ましい。

【0028】

アリールアミノ基は、炭素数は通常6～60程度であり、フェニルアミノ基、ジフェニルアミノ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニルアミノ基、ジ($C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル)アミノ基、ジ($C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル)アミノ基、1-ナフチルアミノ基、2-ナフチルアミノ基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニルアミノ基、ジ($C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル)アミノ基が好ましい。

【0029】

1価の複素環基は、炭素数は通常3～60程度であり、具体的には、チエニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチエニル基、ピロリル基、フリル基、ピリジル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルピリジル基などが例示され、チエニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチエニル基、ピリジル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルピリジル基が好ましい。

【0030】

上記の例において、1つの構造式中に複数のRを有しているが、それらは同一であってもよいし、異なってもよい。溶媒への溶解性を高めるためには、Rの少なくとも1つが水素原子でないことが好ましく、繰り返し単位の形状の対称性が少ないことが好ましい。

また、複数のRが連結して環を形成していてもよい。

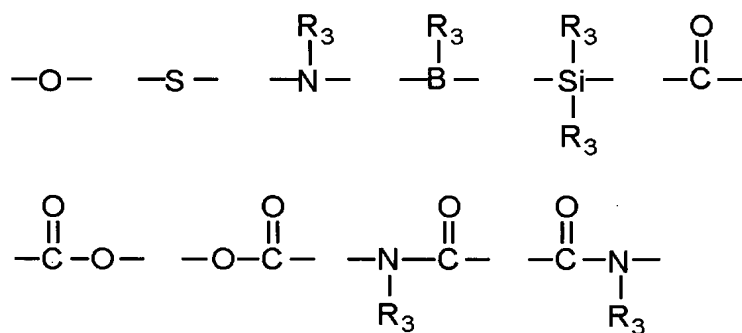
Rのうち、アルキル基を含む基においては、該アルキル基は直鎖、分岐または環状のいずれかまたはそれらの組み合わせであってもよく、直鎖でない場合、例えば、イソアミル基、2-エチルヘキシル基、3,7-ジメチルオクチル基、シクロヘキシル基、4- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルシクロヘキシル基などが例示される。本発明の高分子化合物の溶媒への溶解性を高めるためには、Rのうちの1つ以上に環状または分岐のあるアルキル基を含む基が含まれることが好ましい。

また、Rがアルキル基を含む基においては、該アルキル基は、ヘテロ原子またはヘテロ原子を含む基で中断されていてもよい。ここに、ヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子などが例示される。

ヘテロ原子またはヘテロ原子を含む基としては、例えば、以下の基が挙げられる。

【0031】

(9)



ここで、 R_3 としては、例えば、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～60のアリール基、炭素数3～60の1価の複素環基が挙げられる。

【0032】

本発明において、2価の複素環基とは、複素環化合物から水素原子2個を除いた残りの原子団をいう。無置換の2価の複素環基の炭素数は通常3～60程度である。

ここに複素環化合物とは、環式構造をもつ有機化合物のうち、環を構成する元素が炭素原子だけでなく、酸素、硫黄、窒素、リン、ホウ素、ヒ素などのヘテロ原子を環内に含むものをいう。

2価の複素環基としては、例えば以下のものが挙げられる。

ヘテロ原子として、窒素を含む2価の複素環基：ピリジンジイル基（下図の式39～44）、ジアザフェニレン基（下図の式45～48）、キノリンジイル基（下図の式49～63）、キノキサリンジイル基（下図の式64～68）、アクリジンジイル基（下図の式69～72）、ビピリジルジイル基（下図の式73～75）、フェナントロリンジイル基（下図の式76～78）、など。

ヘテロ原子としてけい素、窒素、硫黄、セレンなどを含みフルオレン構造を有する基（下図の式79～93）。

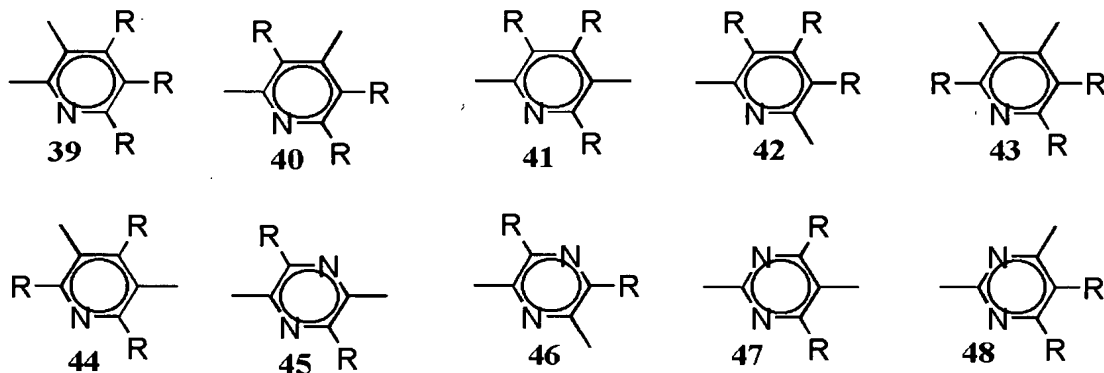
ヘテロ原子としてけい素、窒素、硫黄、セレンなどを含む5員環複素環基：（下図の式94～98）

ヘテロ原子としてけい素、窒素、硫黄、セレンなどを含む5員環縮合複素環基：（下図の式99～108）、ベンゾチアジアゾール-4, 7-ジイル基やベンゾオキサジアゾール-4, 7-ジイル基。

ヘテロ原子としてけい素、窒素、硫黄、セレンなどを含む5員環複素環基でそのヘテロ原子の α 位で結合し2量体やオリゴマーになっている基：（下図の式109～110）。

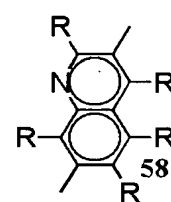
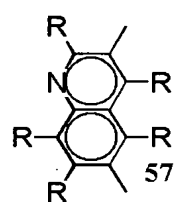
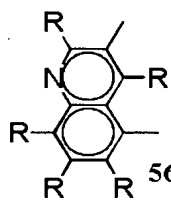
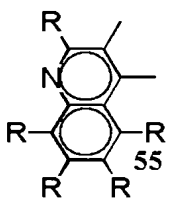
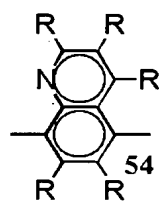
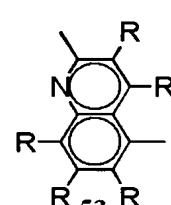
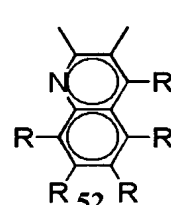
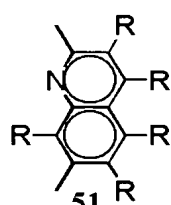
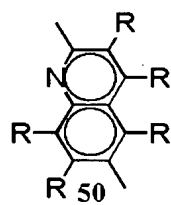
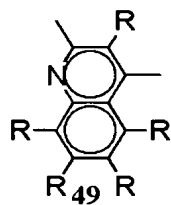
ヘテロ原子としてけい素、窒素、硫黄、セレンなどを含む5員環複素環基でそのヘテロ原子の α 位でフェニル基に結合している基：（下図の式111～117）

【0033】

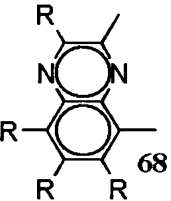
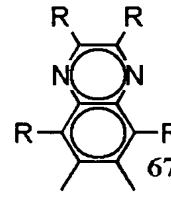
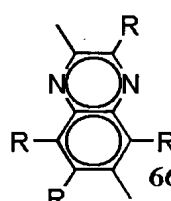
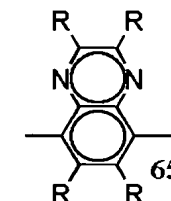
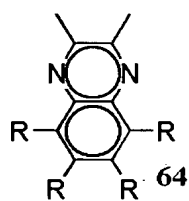
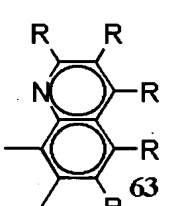
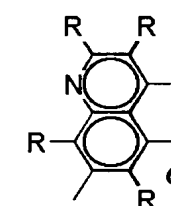
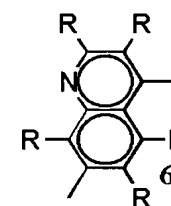
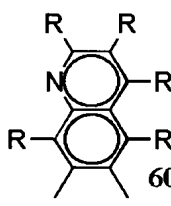
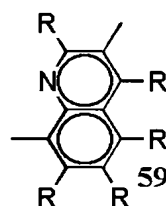


【0034】

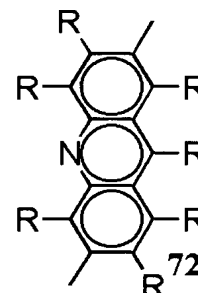
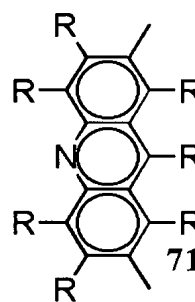
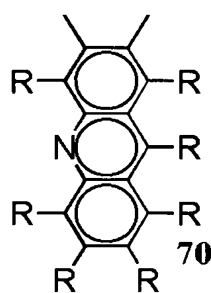
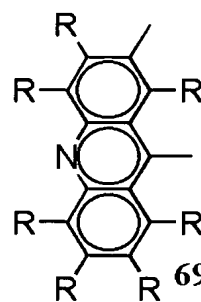
(10)



[0035]

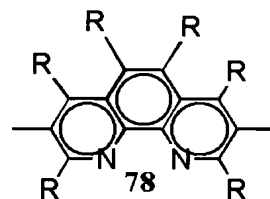
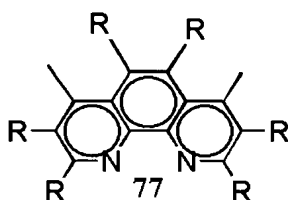
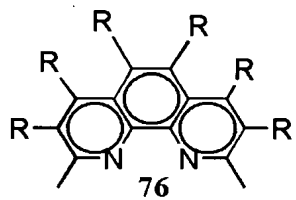
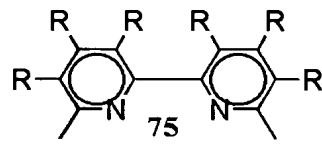
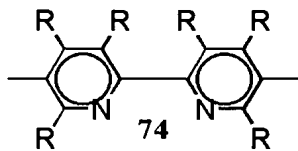
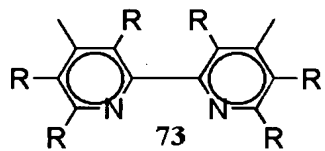


[0036]

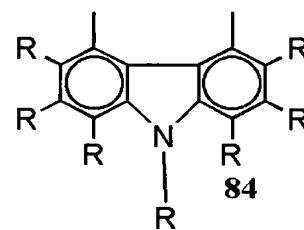
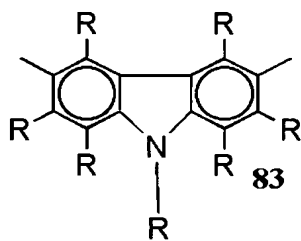
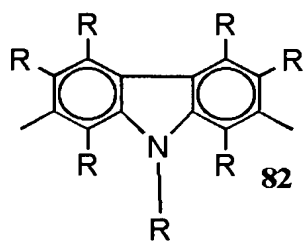
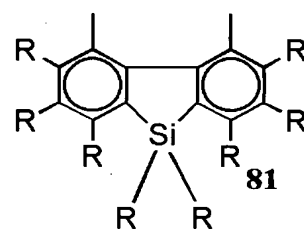
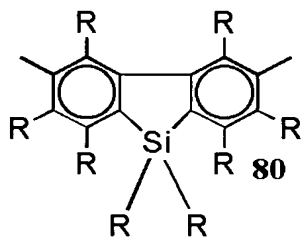
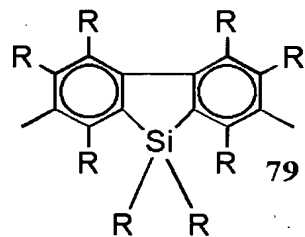


[0037]

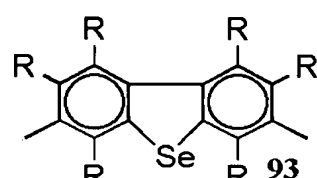
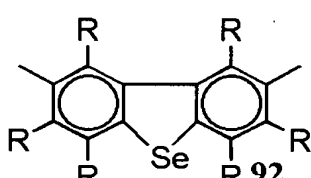
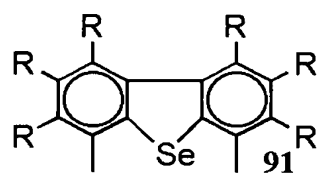
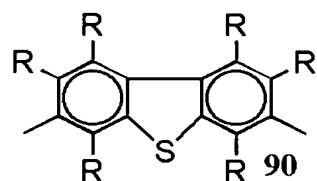
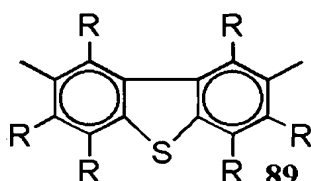
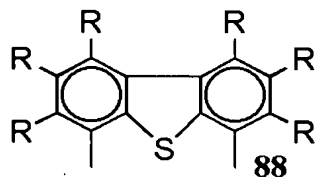
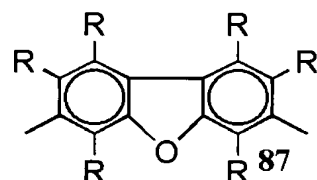
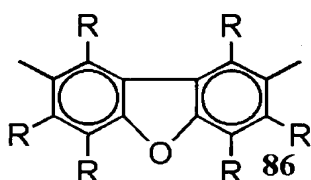
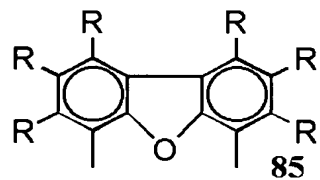
(11)



[0038]

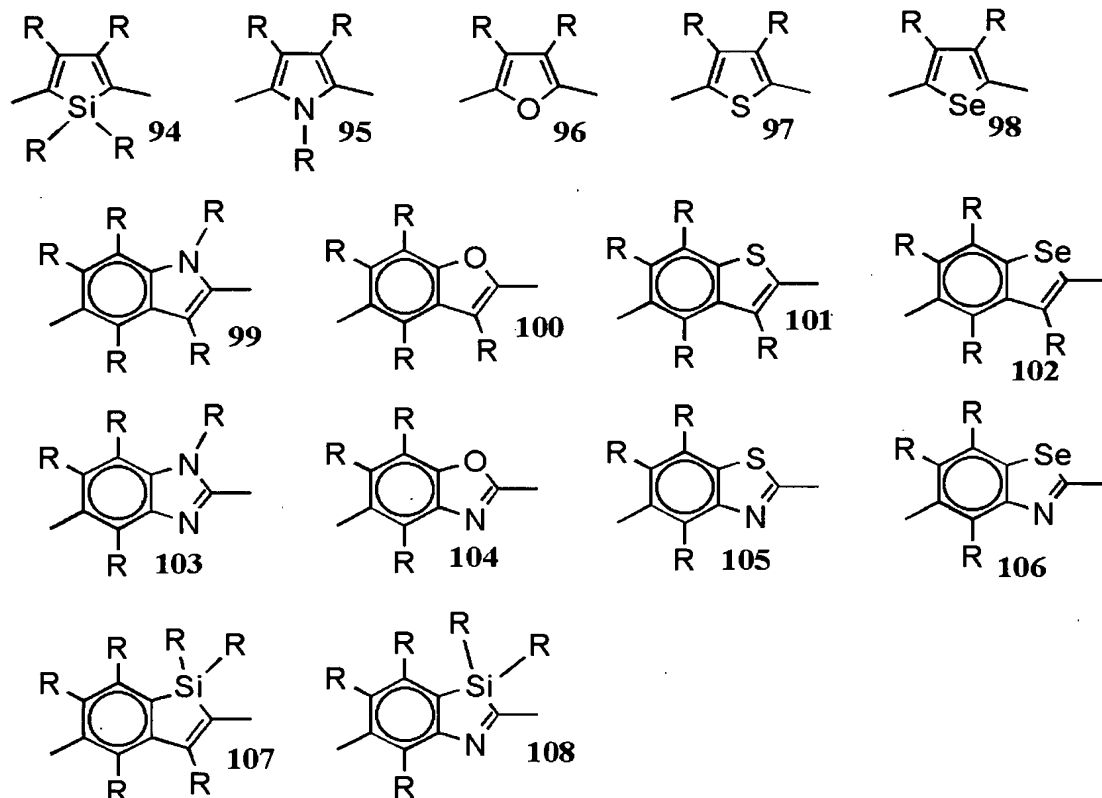


[0039]

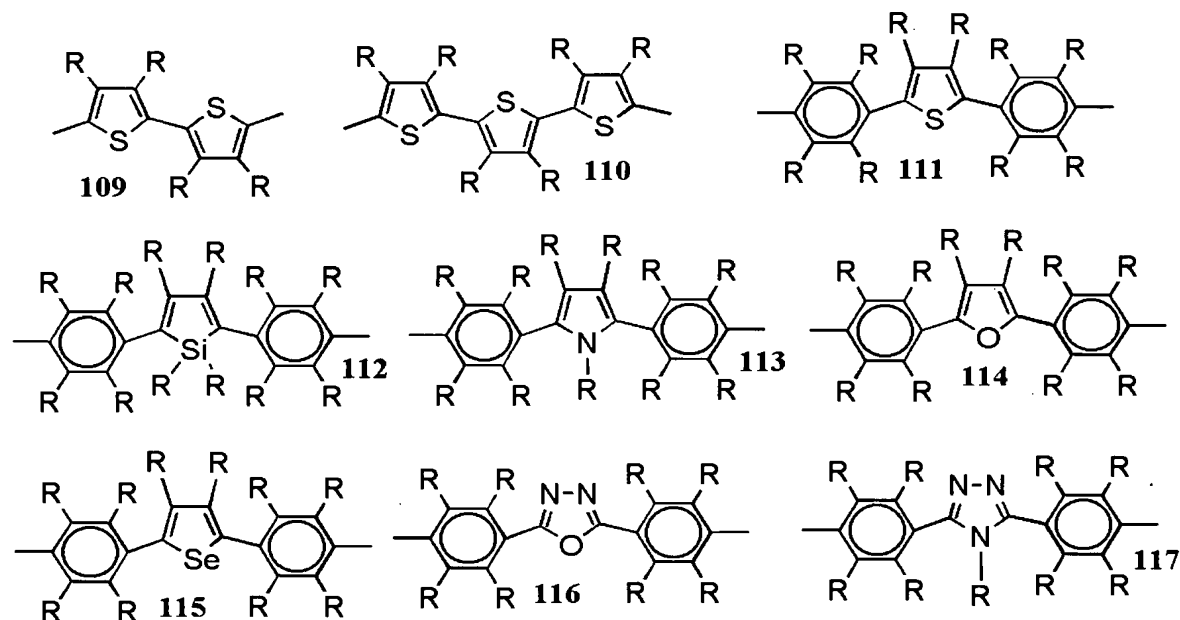


[0040]

(12)



【0041】



【0042】

上記式 39～117 において、R は前記と同じ意味を表す。

【0043】

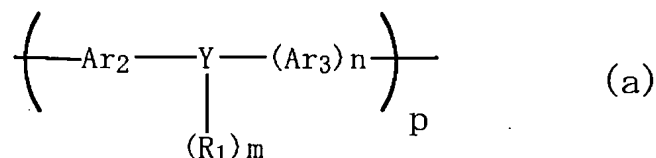
Ar₁ 中で、アリーレン基および 2 価の複素環基から選ばれる複数の基がヘテロ原子を介して結合されてなる 2 価の基の無置換のものの炭素数は通常 6～60 程度である。

該 2 価の基におけるヘテロ原子としては例えば酸素原子、硫黄原子等の 2 価のヘテロ原子、窒素原子、ホウ素原子等の 3 価のヘテロ原子が挙げられる。該 2 価の基はヘテロ原子を 2 個以上含んでいてもよい。

(13)

【0044】

該2価の基としては、例えば、下記一般式(a)で示される基が挙げられる。



【0045】

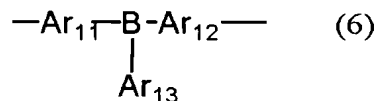
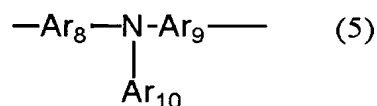
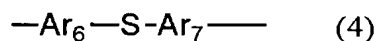
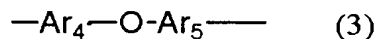
式中、 Ar_2 および Ar_3 はそれぞれ独立にアリーレン基または2価の複素環基を表す。 Y は、2価または3価のヘテロ原子を示す。 R_1 はアリール基または1価の複素環基を表す。 Y が2価のヘテロ原子の場合は $m=0$ であり、 Y が3価のヘテロ原子の場合 $m=1$ である。 n は0から3の整数である。 n が2以上の場合複数の Ar_3 は同一でも異なってもよい。 p は1または2である。

p が2の場合、2つの Ar_2 は同一でも異なってもよく、複数の Ar_3 は同一でも異なってもよく、2つの Y は同一でも異なってもよく、2つの m は同一でも異なってもよい。

【0046】

上記2価の基の中で、 p が1で、 n が1で、 Y が2価のヘテロ原子であるものとしては、例えば、下式(3)または(4)で示される基が挙げられる。具体的には、下図の(式118と式119)が挙げられる。

上記2価の基の中で、 p が1で、 n が1で、 Y が3価のヘテロ原子であるものとしては、例えば、下式(5)または(6)で示される基が挙げられる。具体的には、下図の(式120、式122、式124)が挙げられる。



(式中、 $\text{Ar}_4 \sim \text{Ar}_9$ 、 Ar_{11} 、 Ar_{12} はそれぞれ独立にアリーレン基または2価の複素環基を表す。 Ar_{10} 、 Ar_{13} はそれぞれ独立にアリール基または1価の複素環基を表す。)

10、 Ar_{11} はそれぞれ独立にアリール基または1価の複素環基を表す。)

【0047】

上記2価の基の中で、 p が2で、 n が1で、 Y が3価のヘテロ原子であるものとしては、下図の(式121、式123、式125)が挙げられる。また、 p が1で、 n が0で、 Y が3価のヘテロ原子であるものと p が1で、 n が1で、 Y が3価のヘテロ原子であるものが結合した基としては、下図の(式126)が挙げられる。

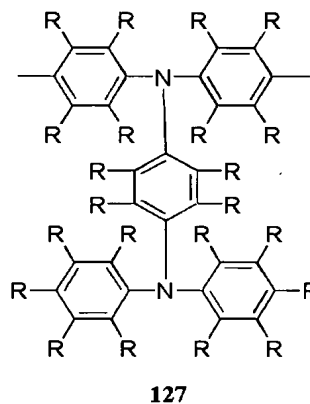
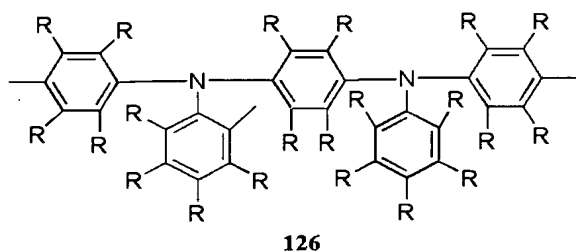
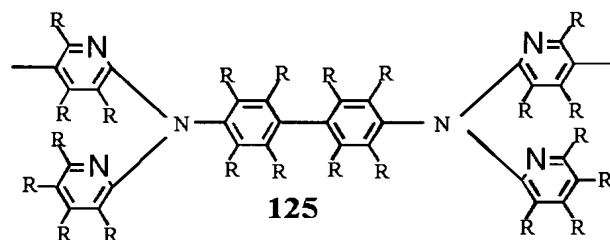
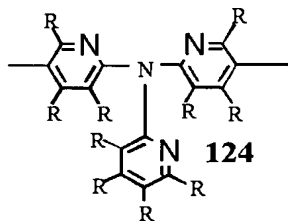
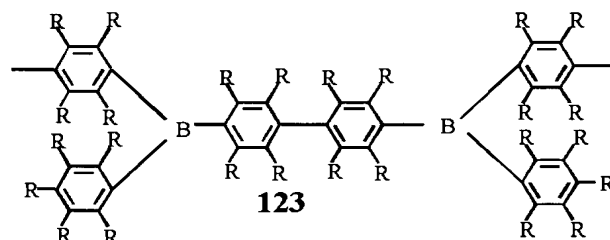
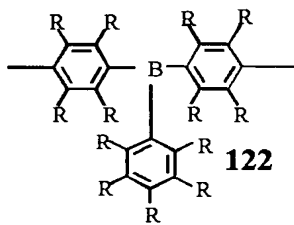
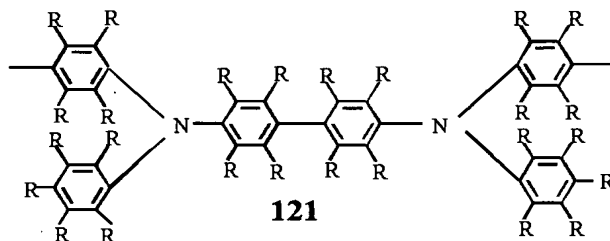
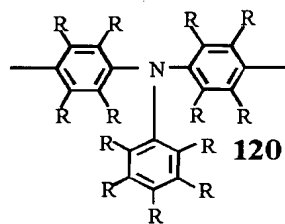
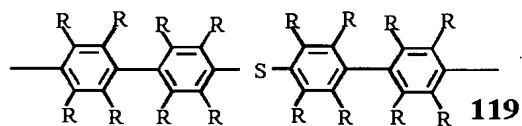
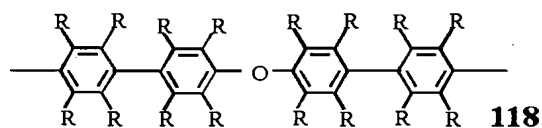
【0048】

上記2価の基のなかでは、フェニレン基またはピリジンジイル基を含む基が好ましい

また、上記の2価の基の中で、 Y が窒素原子である2価の基が好ましく、下記式120、121、126、127で示される2価の基がより好ましく、中でも、上図 式121 で示される2価の基が好ましい。

(14)

【0049】



【0050】

Ar₁としては、従来からEL発光性材料として利用されてきたすべての材料に含まれるアリーレン基、2価の複素環基、アリーレン基および2価の複素環基から選ばれる複数の基がヘテロ原子を介して結合されてなる2価の基であってもよく、これらの材料は例えば、WO99/12989 WO00/55927 WO01/49769A1 WO01

(15)

／49768A2、WO98/06773 US5,777,070 WO99/54385 WO00/46321 US6,169,163B1に開示されている。

【0051】

単量体として一般式(1)で示される単量体を1種類使用した場合には、ホモ重合体が形成され、2種類以上使用した場合は、通常ランダム共重合体が形成される。

【0052】

本発明の製造方法においては、まず、上記式(1)の単量体1種または2種以上をマグネシウムと反応させてグリニャール反応剤を得る(工程1)。

【0053】

マグネシウムの量は、式(1)で示される単量体1モルに対して、通常0.5モル以上3モル以下、好ましくは、0.8モル以上2モル以下、より好ましくは、0.9モル以上1.5モル以下である。

【0054】

工程1は通常、エーテル系溶媒中で実施される。

エーテル系溶媒としては、例えば、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジフェニルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル等が挙げられる。テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンなどが好ましく、テトラヒドロフランが特に好ましい。また、上記エーテル系溶媒に芳香族炭化水素系溶媒や脂肪族炭化水素系溶媒を混合して用いてもよい。芳香族炭化水素系溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、トリメチルベンゼン、テトラメチルベンゼン、プチルベンゼン、ナフタリン、テトラリン、等が挙げられ、高分子量の重合体を得るには、トルエン、キシレン、テトラリン、テトラメチルベンゼンが好ましく、トルエンが特に好ましい。また、脂肪族炭化水素系溶媒としては、ヘキサン、ペンタン、シクロヘキサン、デカリンなどが挙げられ、ヘキサンが特に好ましい。

【0055】

反応は、通常アルゴン、窒素等の不活性ガス雰囲気下、攪拌しつつ行われる。反応時間や反応温度は、グリニャール反応剤が得られる条件であれば、特に限定されないが、室温(25℃程度)で2～10時間である。

単量体のX₁及びX₂が塩素原子である場合には通常反応が遅く、このような場合には、反応初期に、40～50℃程度に加熱することが有効である。

【0056】

次に上記グリニャール反応剤を遷移金属錯体の存在下で反応させて重合体を得る(工程2)。

遷移金属錯体としては、クロム、鉄、コバルト、ニッケル、パラジウム、銅などの錯体が挙げられる。

【0057】

ここにクロム錯体としては、テトラキス(トリメチルシリルメチル)クロム(IV)、トリフェニルトリス(テトラヒドロフラン)クロム(III)、テトラキス(η-アリル)ニクロム(II)、ヘキサカルボニルビス(η-シクロペンタジエニル)ニクロム(I)などがあげられる。

【0058】

鉄錯体としては、テトラカルボニル(トリフェニルホスフィン)鉄(0)等のゼロ価の鉄錯体；テトラカルボニルビス(シクロペンタジエニル)二鉄(I)等の1価の鉄錯体；クロロ(η-シクロペンタジエニル)ジカルボニル鉄(II)、1,1'-(1,3-プロパンジイル)フェロセン等の2価の鉄錯体；ビス(η-シクロペンタジエニル)鉄(III)ヘキサフルオロリン酸塩等の3価の鉄錯体などがあげられる。

【0059】

コバルト錯体としては、ヘキサカルボニルビス(トリ-η-ブチルホスフィン)ニコバルト(0)、ドデカルボニル四コバルト(0)等のゼロ価のコバルト錯体；(η-アリル)トリカルボニルコバルト(I)等の1価のコバルト錯体；ビス(η-シクロペンタジエ

(16)

ニル) コバルト (I I) 等の2価のコバルト錯体; カルボニル (η -シクロペンタジエニル) ジョードコバルト (I I) 等の3価のコバルト錯体が挙げられる。

【0060】

ニッケル錯体としては、ビス (1, 5-シクロオクタジエン) ニッケル (0)、(エチレン) ビス (トリフェニルホスフィン) ニッケル (0)、テトラキス (トリフェニルホスフィン) ニッケル (0) 等のゼロ価のニッケル錯体; (η -プロモ) (μ -プロペニル) ビス (t-ブチルジイソプロピルホスフィン) ニッケル (I) 等の1価のニッケル錯体; ジクロロ (2, 2'-ビピリジン) ニッケル (I I)、ジメチルビス (トリメチルホスフィン) ニッケル (I I)、テトラメチレンビス (トリフェニルホスフィン) ニッケル (I I)、ビス (η -シクロペンタジエニル) ニッケル (I I) 等の2価のニッケル錯体などが挙げられる。

【0061】

パラジウム錯体としては、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (0)、ビス (シクロオクター-1, 5-ジエン) パラジウム (0) 等のゼロ価のパラジウム錯体; 酢酸パラジウム (I I)、ジクロロビス (ベンゾニトリル) パラジウム (I I)、ジメチルビス (トリエチルホスフィン) パラジウム (I I) 等の2価のパラジウム錯体などが挙げられる。

【0062】

銅錯体としては、テトラキス (アセトニトリル) 銅 (I) ヘキサフルオロリン酸塩、フェニル銅、メチルビス (トリフェニルホスフィン) 銅 (I)、メチル (2, 2'-ビピリジン) 銅 (I)、ジクロロ (1, 3-ブタジエン) ニ銅 (I) 等の1価の銅錯体などが挙げられる。

【0063】

これらの錯体のうち、ニッケル錯体が好ましく、2価のニッケル錯体がより好ましい。

【0064】

遷移金属錯体の量は、触媒量でよく、式 (1) で示される単量体1モルに対して、通常0.00001モル以上0.1モル以下程度、好ましくは、0.0001モル以上0.05モル以下、より好ましくは、0.001モル以上0.02モル以下である。

【0065】

ここで式 (1) で示される単量体の濃度は、特に限定されないが、あまりにも低濃度では、生成した高分子化合物を回収することが困難になることがあり、また、あまりにも高濃度では、攪拌が困難になることから、溶媒、式 (1) で示される単量体、金属マグネシウムおよび遷移金属錯体の合計を100重量%としたとき、好ましくは、0.05重量%以上40%重量%以下、より好ましくは、0.1重量%以上25重量%以下である。

【0066】

工程2においては、通常は、工程1で得たグリニャール反応剤を含む溶液に、遷移金属錯体を添加して反応を行う。工程1で得たグリニャール反応剤を含む溶液に、さらに工程1で用いた溶媒以外の溶媒を追加した後反応を行ってもよい。また、工程1で得たグリニャール反応剤の溶液から溶媒を留去したのち、工程1で用いた溶媒以外の溶媒を加えた後反応を行ってもよい。

【0067】

反応は、通常アルゴン、窒素等の不活性ガス雰囲気下行われる。

反応温度は50~150℃程度が好ましく、より好ましくは、70~120℃である。反応時間は、通常0.5~100時間程度であるが、50時間以内が好ましい。

【0068】

次いで、工程2で得た重合体を、ゼロ価のニッケル錯体、1価の銅錯体および銅粉末から選ばれる金属反応剤の存在下でさらに反応させる (工程3)。

【0069】

工程3に用いることのできるゼロ価のニッケル錯体としては、例えば、ビス (1, 5-シ

(17)

クロオクタジエン) ニッケル (0)、(エチレン) ビス (トリフェニルホスフィン) ニッケル (0)、テトラキス (トリフェニルホスフィン) ニッケルなどが例示され、中でも、ビス (1, 5-シクロオクタジエン) ニッケル (0) が好ましい。

【0070】

ゼロ価のニッケル錯体は、1価または2価のニッケル錯体を還元剤により反応系中で発生させることもできる。1価または2価のニッケル錯体としては、前記のものが挙げられる。還元剤としては、亜鉛、マグネシウム、ヒドラジン、水素化ナトリウム、リチウムアルミニウムハイドライドが挙げられる。

【0071】

ゼロ価ニッケル錯体の使用量は、式 (1) で示される単量体 1 モルに対して、0.00001 モル以上 0.1 モル以下、好ましくは、0.0001 モル以上 0.05 モル以下、より好ましくは、0.001 モル以上 0.02 モル以下用いられる。使用量が過小だと、分子量が少ない傾向にある。上限は限定的ではないが、量が多すぎると後処理が困難になる傾向にあるため、0.05 モル以下であることが好ましい。

【0072】

また、中性配位子を添加することが、収率向上、高分子量化の観点から好ましい。ここに、中性配位子とは、アニオンやカチオンを有していない配位子であり、2, 2'-ビピリジル、1, 10-フェenantroリン、メチレンビスオキサゾリン、N, N'-テトラメチルエチレンジアミン等の含窒素配位子；トリフェニルホスフィン、トリトリルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリフェノキシホスフィン等の第三ホスフィン配位子などが例示され、汎用性、安価の点で含窒素配位子が好ましく、2, 2'-ビピリジルが高反応性、高収率の点で特に好ましい。また、中性配位子を使用する場合には、その使用量としては、通常、ゼロ価のニッケル錯体 1 モルに対して、0.5～10 モル程度であり、経済性の観点から 0.9 モル～1.1 モルが好ましい。

【0073】

特に、重合体の高分子量化の点から、ビス (1, 5-シクロオクタジエン) ニッケル (0) を含む系に中性配位子として 2, 2'-ビピリジルを加えた系が好ましい。

【0074】

工程 3 に用いることのできる 1 価の銅錯体としては、よう化銅 (I)、塩化銅 (I)、トリフルオロメタンスルホン酸銅 (I)、シアン化銅 (I)、チオフェン-2-カルボン酸銅 (I)、テトラキス (アセトニトリル) 銅 (I) ヘキサフルオロリン酸塩が例示される。1 価の銅錯体の仕込み量は、式 (1) で示される単量体 1 モルに対して、0.00001 モル以上 0.1 モル以下、好ましくは、0.0001 モル以上 0.05 モル以下、より好ましくは、0.001 モル以上 0.02 モル以下用いられる。使用量が過小だと、分子量が少ない傾向にある。上限は限定的ではないが、量が多すぎると後処理が困難になる傾向にあるため、0.05 モル以下であることが好ましい。

【0075】

工程 3 に用いる金属反応剤の中では、ゼロ価のニッケル錯体が好ましい。

【0076】

工程 3 に用いる溶媒としては、エーテル系溶媒、芳香族炭化水素系溶媒、脂肪族炭化水素系溶媒、アミド系溶媒、エステル系溶媒、ケトン系溶媒などゼロ価の遷移金属触媒共存下で安定な溶媒ならばいかなる溶媒も用いることができる。

ここにアミド系溶媒とは、N, N'-ジメチルアセトアミド、N, N'-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノンなどが挙げられ、N, N'-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドンが特に好ましい。

【0077】

ここにエステル系溶媒とは、酢酸エチル、プロピオン酸ブチル、安息香酸オクチルなどが挙げられ、酢酸エチルが好ましい。

ここにケトン系溶媒とは、アセトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノンなどが挙げられる。高分子化合物に対する良溶媒という意味で、

(18)

ジエチルケトン、メチルイソブチルケトンが好ましい。

また、重合性、溶解性を改良する観点から、溶媒としては、重合反応を阻害しないものであれば、芳香族炭化水素系溶媒および／またはエーテル系溶媒と芳香族炭化水素系溶媒およびエーテル系溶媒以外の溶媒との混合溶媒を用いてもよい。

【0078】

工程2で調整した重合体の溶液を工程3に供してもよいし、工程2で調整した重合体の溶液から重合体を一旦単離したのち、単離した重合体を溶媒に溶解して工程3に供することができる。重合体の単離は、例えば、工程2の反応混合液をエタノールや水など重合体を溶かしにくい溶媒中に投入し重合体を析出させることにより行うことができる。

【0079】

反応は、通常アルゴン、窒素等の不活性ガス雰囲気で行われる。

反応温度は、特に限定されないが、50～150℃程度が好ましく、70～120℃がより好ましい。重合時間は、通常0.5～100時間程度であるが、製造コストの点から、50時間以内が好ましい。

【0080】

本発明の製造方法においては、工程3の終了後、高分子化合物を、必要に応じ、酸洗浄、アルカリ洗浄、中和、水洗浄、有機溶媒洗浄、再沈殿、遠心分離、抽出、カラムクロマトグラフィーなどの慣用の分離操作、精製操作、乾燥その他の操作に供してもよい。

本発明の方法で製造された高分子化合物を高分子発光素子等の発光材料として用いる場合、その純度が発光特性に影響を与えるため、本発明の製造方法においては、上記分離操作、精製操作を十分行い、未反応モノマー、副生成物、触媒残渣などを十分除いておくことが好ましい。

【0081】

【実施例】

以下、本発明をさらに詳細に説明するために実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

ここで、重量平均分子量、数平均分子量については、N, N'-ジメチルホルムアミドを溶媒として、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によりポリスチレン換算の平均分子量を求めた。

【0082】

比較例1

窒素ガス雰囲気下、無水テトラヒドロフラン(50ml)中に、パラジプロモベンゼン(1.18g, 5.0mmol)とメタジプロモベンゼン(10.62g, 45mmol)の混合物(モル比で1:9)とマグネシウム(1.33g, 54.7mmol)の反応を室温で行わせた。

このテトラヒドロフラン中の反応を2時間行くとマグネシウムは消失した。

この後、このテトラヒドロフラン溶液に重合触媒としてジクロロ(2, 2'-ビピリジン)ニッケル(II)(50mg, 0.17mmol)を加えて、窒素ガス雰囲気下、還流条件下で24時間重合し重合体を含む反応液を得た。この反応溶液を多量のエタノール中に攪拌しながら加え、沈殿物をろ過により回収した。

得られた粉末を希塩酸、水、エタノールで洗浄した後に真空乾燥して、1.61gの重合体を得た。この重合体の元素分析値は、C; 88.33% H; 5.76% Br; 4.42%を示し、炭素回収率から求めた重合収率は、約40%であった。また、この重合体は、N, N'-ジメチルホルムアミド(DMF)に可溶であり、GPC測定により数平均分子量と重量平均分子量はそれぞれ、 $M_n=1305$, $M_w=2335$ であった。

【0083】

実施例1

上記比較例1で製造された重合体0.20g(末端Brは、0.11mmolに相当)をとり、この共重合体を、N, N'-ジメチルホルムアミド(DMF)(10ml)溶媒中に、ビス(1, 5-シクロオクタジエン)ニッケル(0)(0.020g, 0.073mmol)を加えて、窒素ガス雰囲気下、還流条件下で24時間重合し重合体を含む反応液を得た。この反応溶液を多量のエタノール中に攪拌しながら加え、沈殿物をろ過により回収した。

(19)

mol) および 2, 2'-ビピリジル (0.011 g, 0.071 mmol) と 80℃にて 24 時間反応させた。反応終了後、反応溶液に約 15% のアンモニア水 10 ml を加えるとポリマーの沈殿が得られた。この沈殿をろ別した後に、希アンモニア水、希塩酸、水、メタノールで洗った後に、真空乾燥して、0.15 g の高分子化合物を得た。この高分子化合物の元素分析値は、C ; 89.92% H ; 5.24% Br ; 0.57% であり、GPC 測定により数平均分子量と重量平均分子量はそれぞれ、 $M_n = 1890$, $M_w = 2880$ であった。このように、末端ハロゲンが減少し、分子量が増大することがわかった。このようにして得られた高分子化合物は DMF、クロロホルム、ジメチルスルホキシドに可溶であった。

【0084】

【発明の効果】

本発明の製造方法により高分子量のポリアリーレン類を得ることができる。

(20)

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J032 BA02 BA04 BA07 BA09 BA12 BA14 BA18 BA20 BA21 BB01
BC02 CA03 CA04 CA12 CB01 CB03 CD02 CD07 CE22 CE24
CG03